

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RENATA ALVAREZ COELHO

**OBTENÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE QUIUÍ (*Actinidia
deliciosa*) UTILIZANDO EXTRAÇÃO COM SOLVENTE
PRESSURIZADO E EXTRAÇÃO ASSISTIDA COM ULTRASSOM**

CURITIBA

2015

RENATA ALVAREZ COELHO

**OBTENÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE QUIUÍ (*Actinidia
deliciosa*) UTILIZANDO EXTRAÇÃO COM SOLVENTE
PRESSURIZADO E EXTRAÇÃO ASSISTIDA COM ULTRASSOM**

**Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em
Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do
Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de
Doutora em Engenharia de Alimentos.**

**Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Maria Lucia Masson**

CURITIBA

2015

Coelho, Renata Alvarez

Obtenção de óleo de quiuí (*Actínia deliciosa*) utilizando extração com solvente pressurizado e extração assistida com ultrassom / Renata Alvarez Coelho. – Curitiba, 2015.

75 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos

Orientador: Marcos Lúcio Corazza

Coorientadora: Maria Lucia Masson

Bibliografia: p.67-75


1. Propano. 2. Alcool. 3. Ácidos graxos Ômega-3 . I. Corazza, Marcos Lúcio. II. Masson, Maria Lucia. III. Título.


CDD 612.397


RENATA ALVAREZ COELHO


OBTENÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE QUIUIÍ (*Actinidia deliciosa*) UTILIZANDO EXTRAÇÃO COM SOLVENTE PRESSURIZADO E EXTRAÇÃO ASSISTIDA COM ULTRASSOM

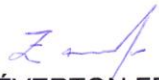
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientador:  Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. EDSON ANTONIO DA SILVA
Campus de Toledo, UNIOESTE


Dr^a. FABIANE HAMERSKI
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. ÉVERTON FERNANDO ZANOELO
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 26 de agosto de 2015.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de registrar minha gratidão ao Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza pelos ensinamentos, incentivo, paciência e inestimável contribuição com a pesquisa. Aos alunos do PPGEQ-UFPR Fabiane Hamerski e Luis Ricardo Kanda pela valiosa parceria para concretização deste trabalho, à prof^a. Dr^a. Maria Lúcia Mason por aceitar o convite para co-orientação e por contribuir com o trabalho sempre com boa vontade.

Sou muito grata à prof^a. Dr^a. Rosemary Hoffmann Ribani, coordenadora deste Programa de Pós Graduação, pelo grande apoio, compreensão e incentivo.

Aos professores membros da banca examinadora pela disponibilidade e importante contribuição com o trabalho.

À minha estimada amiga Lucila Schemes Pereira, por ter muito gentilmente cedido matéria-prima para a realização deste trabalho, pessoa e profissional que admiro muito.

À todos os professores deste Programa de Pós Graduação que de alguma forma contribuíram com a pesquisa.

Ao secretário da Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Paulo Roberto Krainski.

À CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

RESUMO

O crescente interesse por fontes vegetais alternativas para a obtenção de matérias-primas utilizadas para a produção de alimentos, fármacos, cosméticos entre outros, tem impulsionado a investigação e o estudo de uma maior diversidade de vegetais e resíduos. A semente de quiuí ou kiwi (*Actinidia deliciosa*) possui elevado teor de óleo, rico em ácidos graxos insaturados, o que confere grande potencial para utilização na indústria. A proposta deste trabalho é o estudo do processo de obtenção de óleo de sementes de kiwi por extração com solvente comprimido, com dióxido de carbono e propano como solventes e por extração assistida por ultrassom (UAE) utilizando como solvente o etanol. Um estudo de viabilidade econômica para a extração com propano comprimido foi realizado. Os resultados obtidos em termos de rendimento foram comparados com extrações em Soxhlet. Para as cinéticas de extração com solvente comprimido foram avaliadas diferentes condições de temperatura e pressão. Para as cinéticas de UAE foram avaliadas diferentes condições de temperatura e potência de ultrassom. O rendimento médio das extrações com propano comprimido foi de $31,7 \pm 1,4\%$ (g óleo/g sementes $\times 100$), próximo ao valor de rendimento obtido com n-hexano em Soxhlet, de $33,52 \pm 1,02\%$. O rendimento máximo obtido nas EAU com etanol foi de $33,55\%$, muito similar ao rendimento obtido em Soxhlet com n-hexano e próximo ao rendimento obtido em Soxhlet com etanol, de $31,50 \pm 0,37\%$. A quantificação e identificação dos compostos nos extratos foi feita por cromatografia gasosa. Os perfis de ácidos graxos de todas as amostras obtidas pelos diferentes métodos foram semelhantes e apresentaram alta proporção de ácido linolênico (C18:3). Ainda, os extratos oleosos obtidos neste trabalho apresentaram teores de tocoferóis de $12,48 \pm 0,39 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$ e $14,97 \pm 0,38 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$ para os métodos de extração com propano comprimido e EAU com etanol, respectivamente. O teor total de lipídios dos extratos variou de $91,39 \pm 1,75\%$ (extratos obtidos por UAE com etanol) a $98,5 \pm 0,56\%$ (extratos obtidos por Soxhlet com n-hexano). Modelos baseados na teoria BET de adsorção e equação cinética de segunda ordem foram aplicados aos dados experimentais das extrações com fluido comprimido e assistidas com ultrassom, respectivamente. Os modelos foram capazes de reproduzir os dados cinéticos de forma adequada. Para a análise de viabilidade econômica da extração do óleo com propano comprimido, o custo de produção estimado neste trabalho foi de R\$395,32/ kg de óleo.

Palavras chave: Propano comprimido, etanol, modelagem cinética, ômega-3, custo.

ABSTRACT

There is a growing interest in alternative vegetable sources of raw material used for food, cosmetic and products manufacturing that encourages the study and research of a great diversity of vegetables and wastes. The kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) seed has a high oil content, rich in unsaturated fatty acids, which provides a great potential in industrial applications. This work proposes the study of methods for the obtainment of kiwifruit seed oil by compressed solvent (carbon dioxide and propane) and ultrasound assisted ethanolic extraction. The results obtained in terms of yield were compared with traditional Soxhlet extraction. For the compressed solvent extraction kinetics curves, different conditions of temperature and pressure were evaluated. For ultrasound assisted ethanolic extraction kinetic curves, temperature and ultrasonic power. For the compressed solvent extractions the average yield was $31,7 \pm 1,4\%$ (g oil/g seed x 100) comparable to n-hexane Soxhlet extraction yield ($33,52 \pm 1,02\%$). The maximum yield obtained at ultrasound assisted ethanolic extractions was 33,55%, very similar to n-hexane Soxhlet extraction yield and similar to ethanol Soxhlet extraction yield $31,50 \pm 0,37\%$. The extracts compounds were identified and quantified by gas chromatography, the fatty acid profiles were similar between all the samples with high proportions of linolenic acid (C18:3). Yet, the oily extracts from the experiments of this work showed the presence of tocopherols, of $12,48 \pm 0,39 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ and $14,97 \pm 0,38 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ for compressed propane method and ultrasound assisted ethanolic extractions respectively. The total lipid content ranged between $91,39 \pm 1,75\%$ (for ultrasound assisted ethanolic extracts) to $98,5 \pm 0,56\%$ (for n-hexane Soxhlet extracts). Mathematical models based on BET adsorption theory and second order kinetic equation were applied to describe the compressed propane and ultrasound assisted ethanolic extractions, respectively. The kinetic experimental data properly reproduced both kinetic models applied. A economic evaluation of production of kiwifruit seed oil with compressed propane was performed, the manufacturing cost was US\$ 125,90/kg.

Keywords: Compressed propane, ethanol, kinetic modeling, ω -3, cost.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

%DA	Desvio Absoluto
%FFA	<i>Percent of Free Fatty Acids</i>
%PotUS	Porcentual da Potência Ultrassônica Nominal (163W) <i>Association for the Advancement of Cost Engineering</i>
AACE	<i>International</i>
AGE	Ácidos Graxos Essenciais
AGPI	Ácidos Graxos Poliinsaturados
ALA	Ácido Alfa-Linolênico
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
AOCS	<i>American Oil Chemist's Society</i>
a_s	Área de contato efetiva para transferência de massa
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Bi	Número de Biot
C	Rendimento de extração (UAE)
C'	Concentração do soluto na fase <i>bulk</i>
C^*	Concentração do soluto no filme da fase fluida
C18:3n3	Ácido Alfa-Linolênico
CEG'S	Curvas Cinéticas de Extração Globais
CER	<i>Constant Extraction Rate</i>
CG	Cromatografia em Fase Gasosa
CO ₂	Dióxido de Carbono
D	Coeficiente de dispersão axial do soluto na fase fluida
DA	Desvio Absoluto
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
ETE	Ácido Licosatrienóico
\mathcal{E}	Porosidade ou Fração de Vazio do Leito
FAMEs	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
HDL	<i>High Density Lipoprotein</i>
i	Taxa de juros
J	Juros sobre o capital investido
K	Coeficiente de equilíbrio de sorção
K	Constante cinética de segunda ordem
k_f	Coeficiente de transferência de massa
L	Comprimento do Extrator na direção z
LACTA	Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada
LDL	<i>Low Density Lipoprotein</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
m_L	Massa de soluto em $z=L$
m_s	Massa de soluto na fase sólida

m_{solv}	Massa de solvente em $z=L$
n-3	Ácido graxo poliinsaturado ômega-3
n-6	Ácido graxo poliinsaturado ômega-6
OCEPAR	Organização das cooperativas do Estado do Paraná
P	Investimento com equipamentos
P_c	Pressão Crítica
pH	Potencial Hidrogeniônico
\dot{q}	Vazão mássica de escoamento
R^2	Coeficiente de Determinação
Re	Número de Reynolds
Rsmld	<i>Root-Mean-Square Deviation</i>
S	Valor de venda da sucata do equipamento
Sc	Número de Schmidt
STD	Ácido Estearidônico
t	Tempo
T_c	Temperatura Crítica
u	Velocidade intersticial do solvente
UAE	<i>Ultrasound Assisted Extraction</i>
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
y	Fração mássica do soluto na fase <i>bulk</i>
y_e	Fração mássica do soluto na condição de saturação
y_L	Fração mássica do soluto na fase <i>bulk</i> em $z=L$
y^{sat}	Fração mássica do soluto na fase fluida saturada
x_m	Fração mássica do soluto na primeira monocamada
x_s	Fração mássica do soluto na matriz sólida
z	Direção axial do extrator
Φ	Diâmetro Interno

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 KIWI.....	15
2.2 ÓLEOS VEGETAIS.....	16
2.2.1 Óleo de sementes	18
2.3 BIOATIVIDADE DOS ÁCIDOS GRAXOS	18
2.3.1 Ácidos graxos <i>trans</i>	20
2.3.2 Ácidos graxos ômega-3	20
2.4 OBTENÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	21
2.4.1 Extração com fluido comprimido	22
2.4.1.1 Parâmetros envolvidos no processo de extração com fluido comprimido	26
2.4.1.2 Modelos matemáticos	27
2.4.2 Extração assistida por ultrassom (UAE)	29
2.4.2.1 Parâmetros envolvidos no processo de UAE	30
2.5 ESTUDOS RECENTES SOBRE A OBTENÇÃO E ANÁLISES DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI	30
2.6 ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	31
2.6.1 Metodologia de Lang	32
2.6.2 Metodologia de Chilton	32
2.6.3 Metodologia de Turton	33
3 MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1 MATÉRIA-PRIMA	34
3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DA MATÉRIA-PRIMA.....	35
3.3 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DE OBTENÇÃO DE SEMENTES SECAS A PARTIR DOS FRUTOS.....	35
3.4 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO EM SOXHLET	35
3.5 EXTRAÇÃO COM FLUIDO COMPRIMIDO	36
3.6 MODELAGEM DAS EXTRAÇÕES COM PROPANO COMPRIMIDO EM LEITO FIXO	37
3.7 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	40
3.8 MODELAGEM DAS EXTRAÇÕES ASSISTIDAS POR ULTRASSOM	41
3.9 ANÁLISE DE LIPÍDIOS TOTAIS.....	42
3.10 ANÁLISE DE TOCOFERÓIS	42

3.11 ANÁLISE DE PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS	43
3.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	44
3.13 ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI POR EXTRAÇÃO COM PROPANO COMPRIMIDO	44
3.13.1 Custos Fixos	46
3.13.2 Custos Variáveis	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO EM SOXHLET	49
4.2 EXTRAÇÃO COM FLUIDO COMPRIMIDO	49
4.3 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM COM ETANOL	55
4.4 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS , LIPÍDIOS TOTAIS E TEOR DE TOCOFERÓIS.....	60
4.5 ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI POR EXTRAÇÃO COM FLUIDO COMPRIMIDO	62
5 CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A conscientização da população sobre a importância do consumo de produtos que contenham componentes que auxiliem na promoção da saúde e qualidade de vida tem impulsionado o interesse da indústria pelo uso de matérias-primas naturais de origem vegetal e, conseqüentemente, o desenvolvimento da tecnologia, ciência e engenharia de processos de obtenção de produtos a partir dessas matérias-primas.

A grande biodiversidade do Brasil, torna o país um forte candidato a importante produtor de matérias-primas e produtos vegetais como extratos e óleos. O desenvolvimento de tecnologias para obtenção de extratos e óleos vegetais permite ao país deixar a posição de fornecedor de matéria-prima e almejar a posição de fornecedor de produtos com maior valor agregado. Como um dos maiores produtores mundiais de alimentos, o país também dispõe de uma grande quantidade de resíduos agrícolas, a partir dos quais pode se agregar valor ou se obter aproveitamento energético. Em paralelo, outros fatores impulsionam o desenvolvimento de novas tecnologias de extração, como as atuais conscientizações e imposições ambientais, regulamentos de saúde pública e a necessidade de minimização de custos energéticos (COELHO *et al.*, 1996).

Com relação aos processos de extração de óleos vegetais para fins alimentares, a utilização de n-hexano como solvente é permitida pelos principais órgãos regulamentadores no mundo que não impõem limites de níveis de resíduos de n-hexano no produto final, tampouco exigem da indústria análises de monitoramento desse possível resíduo nos produtos. É provável que a ingestão desses óleos não traga prejuízos para a saúde do consumidor, já que o uso de n-hexano na produção de óleos tem o consentimento da FDA (*United States Food and Drug Administration*) e muitas empresas do setor da soja garantem a ausência de n-hexano em seus óleos (FDA, 2014).

No entanto, existe uma lacuna com relação à segurança do consumo de óleos produzidos com n-hexano. A toxicidade do n-hexano já é comprovada e testes realizados por institutos conceituados encontraram presença de resíduos de n-hexano em amostras de óleos de soja em níveis preocupantes. Nos Estados Unidos, a divulgação de um desses estudos (CORNUCOPIA INSTITUTE, 2010) levou muitas empresas americanas a investir no desenvolvimento de processos alternativos à extração com n-hexano. O crescente mercado de produtos com apelo natural, como o de produtos orgânicos, também estimula a substituição deste solvente. O uso de qualquer matéria-

prima ou alimento direta ou indiretamente processado com n-hexano é banido para a certificação de alimentos orgânicos pela USDA (*United States Department of Agriculture*). Além das questões de segurança, o n-hexano é um produto derivado do petróleo e, durante a etapa de recuperação/separação do solvente, podem ocorrer problemas de transformação oxidativa dos extratos (SEBASTIÁN *et al.*, 1998) prejudicando a qualidade final do produto.

Processos alternativos de extração têm sido estudados para a obtenção de produtos e matérias-primas com apelo natural e mais adequados para formulações de alimentos, fármacos e cosméticos. O estudo de métodos de extração também visa a redução de tempo de processo, melhorias nos rendimentos e na qualidade final do produto (LEAL, 2008).

A extração com fluido comprimido pode ser uma alternativa ao uso da extração convencional com solventes orgânicos. Este método de extração tem apresentado eficiência nas extrações de óleos vegetais, (PEDERSSETTI *et al.*, 2011) minimiza alterações químicas e degradação de compostos sensíveis ao calor, o extrato é obtido em temperaturas relativamente baixas e livre de resíduos de solventes orgânicos (BOZAN e TEMELLI, 2002; SPARKS *et al.*, 2006; YIN *et al.*, 2005). O fluido comprimido é facilmente separado do extrato pela redução da pressão eliminando etapas posteriores de recuperação e separação do solvente.

O dióxido de carbono supercrítico (CO₂) é o solvente mais utilizado nesta operação unitária, outro solvente também estudado é o propano. Muitos trabalhos sugerem a utilização de propano comprimido para a obtenção de extratos naturais e óleos vegetais (HAMDAN *et al.* 2008; CORSO *et al.*, 2010; MESOMO *et al.* 2012; CZAIKOSKI *et al.* 2015). O propano apresenta vantagens em relação a outros solventes como o CO₂ supercrítico e o n-hexano, pois envolve valores menores de pressão e não deixa resíduos tóxicos no extrato (SPARZS *et al.*, 2006). Além disso, apresenta melhor solubilidade a compostos apolares, quando comparado ao CO₂ supercrítico.

Paralelamente, o desenvolvimento da tecnologia de ultrassom de alta intensidade tem aumentado o uso desta tecnologia em muitas indústrias (ABDULLAH e KOC, 2013). A extração assistida por ultrassom é uma técnica de extração com solvente que tem sido amplamente estudada e pode melhorar a eficiência da extração pela redução do tempo de extração, do consumo de solvente e de energia (GOULA, 2013; SHALMASHI, 2009; FANG *et al.*, 2014).

Diante da importância do estudo e desenvolvimento de tecnologias alternativas para a produção de extratos naturais e óleos de alta qualidade, do reaproveitamento do uso de fontes vegetais e de resíduos agroindustriais e com o intuito de se ter um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos nos processos de extração, este trabalho está direcionado ao estudo da extração de óleo de sementes de quiuí (kiwi) que seriam destinados ao descarte utilizando como métodos alternativos propano comprimido e extração assistida por ultrassom com etanol. Foram realizadas as modelagens das curvas cinéticas de extração para os dois métodos investigados. A composição química dos óleos obtidos nos experimentos deste estudo foi determinada em termos de perfil de ácidos graxos, teor de tocoferóis e teor total de lipídios. Os rendimentos de extração foram determinados e comparados com o rendimento das extrações do óleo em Soxhlet.

Afim de complementar o estudo, com base nas curvas de extração dos sistemas determinados experimentalmente neste trabalho, uma análise econômica foi realizada com o cálculo de custo de manufatura do óleo de sementes de kiwi obtidos por extração com propano comprimido. Este resultado pode ser uma estimativa preliminar utilizada para decisão de prosseguimento ou interrupção de um projeto de produção do óleo em uma planta de extração supercrítica ou subcrítica de escala comercial.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar métodos alternativos de obtenção de óleo de sementes de kiwi por extração com propano comprimido e extração assistida por ultrassom com etanol. O trabalho também estuda a viabilidade econômica de obtenção do óleo por extração com propano comprimido.

1.1.2 ESPECÍFICOS

- Obter óleo de sementes de kiwi por diferentes métodos de extração: Soxhlet com n-hexano, Soxhlet com etanol, CO₂ supercrítico, propano comprimido e extração assistida por ultrassom com etanol;

- Determinar o rendimento de extração do óleo de sementes de kiwi dos diferentes métodos estudados neste trabalho. Realizar as extrações com as sementes moídas e com as sementes inteiras;
- Determinar a influência de variáveis do processo sobre os rendimentos das extrações com propano comprimido (temperatura e pressão) e extração assistida por ultrassom com etanol (temperatura e potência ultrassônica);
- Obter as curvas cinéticas e realizar modelagem matemática dos dados experimentais das extrações;
- Caracterização química em termos de perfil de ácidos graxos, teor de tocoferóis e teor total de lipídios dos extratos obtidos pelos diferentes métodos de extração;
- Determinar o custo de manufatura da obtenção do óleo de semente de kiwi por extração com propano comprimido.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 KIWI

O kiwi (*Actinidia deliciosa*) é um fruto comestível, nativo do continente asiático intensamente cultivado em todo o mundo (SHASTRI *et al.*, 2012; STONEHOUSE *et al.*, 2013). A difusão mundial de sua cultura e comércio iniciou-se na Nova Zelândia na década de 1960 e foi introduzida no Brasil no início da década de 1970. A partir da década de 1980, a comercialização foi mais acentuada no Brasil com a introdução de pomares produtivos no Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo (ZENI, 1991; SIMONETO e GRELLMANN, 1998), aumentando a disponibilidade e popularidade do fruto com relação ao mercado consumidor brasileiro.

O kiwi contém uma variedade de vitaminas, minerais essenciais e é especialmente rico em vitamina C. Os compostos antioxidantes presentes no fruto exercem ação protetora contra a evolução de processos degenerativos que conduzem a doenças e ao envelhecimento (SGARBIERI e PACHECO, 1990). A variedade mais comum disponível comercialmente pertence à espécie *Actinidia deliciosa* (FIORENTINO *et al.*, 2009).

O fruto pode se apresentar nas formas ovóide, esférica ou alongada, dependendo da cultivar. O peso pode chegar a 150 gramas nas cultivares melhoradas geneticamente. Possui película delgada, porém firme, de coloração marrom e encoberta de pêlos, a polpa é atrativa e apresenta coloração verde-esmeralda (FERGUSON e BOLLARD, 1990).

As sementes do kiwi são estruturas pequenas, ricas em óleo, de coloração pardo-escuras que estão dispostas radialmente na polpa do fruto. Compõem aproximadamente 1,4% da massa total do fruto (estimativa experimental realizada neste estudo). A estrutura das sementes de kiwi é bastante complexa, internamente é formada por um conjunto de pequenas cavidades, lembrando uma colméia de abelhas, onde provavelmente fica armazenado o óleo. A parte externa da semente é composta por uma estrutura sólida, não porosa, conforme mostra a Figura 1.

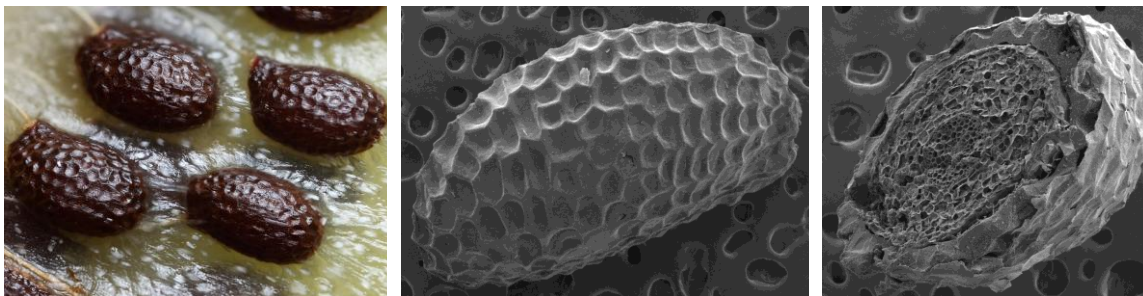


FIGURA 1: IMAGENS DE SEMENTES DE KIWI AUMENTADAS POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO. SEMENTES NA POLPA DO FRUTO E DETALHES DA SUPERFÍCIE EXTERNA E DA PARTE INTERNA DA SEMENTE.

No estado do Paraná 2.812 toneladas de kiwi foram produzidos em 2014 (SEAB/PR, 2015). A produção paranaense se concentra nas cidades de União da Vitória (41,93%), Ponta Grossa (23,22%), Irati (18,95%) e Curitiba (12,66%). O Rio Grande do Sul é o maior estado produtor do Brasil com uma produção total de 4.858 toneladas em 2014 (SEAB/RS, 2015).

Estima-se que, durante a produção de kiwi, descarta-se em média 25% de cada safra (SCHEMES, 2015). As ocorrências de descarte acontecem por danos por impacto, abrasão, cortes e compressão ao longo das etapas de colheita, beneficiamento, armazenagem e transporte, além de incidentes de falhas nos sistemas de refrigeração. Há grande interesse por parte dos produtores em comercializar o descarte (SCHEMES, 2015).

2.2 ÓLEOS VEGETAIS

Pela definição da ANVISA (BRASIL, 2005), óleos e gorduras vegetais são “produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídios como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura”. Outra definição bastante comum para óleos vegetais é “gordura extraída de plantas, constituída principalmente de triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis”. A diferença entre óleo e gordura está no estado físico a temperatura ambiente, sendo líquido para os óleos e sólido ou pastoso para as gorduras (BRASIL, 2005, resolução ANVISA RDC 270).

A maioria dos óleos vegetais é obtida a partir de grãos ou sementes, com rendimentos médios de 18,3% para soja, 40,9% para girassol, de 25 a 30% para oliva e

25,8% para sementes em geral (GUNSTONE, 2002). Os óleos vegetais puros ou modificados por reações químicas são utilizados como insumos em diversas áreas da indústria, a grande maioria é modificada ou refinada em algum grau antes da sua utilização. Recentemente a oleoquímica vem se mostrando uma excelente alternativa para substituir os insumos fósseis em vários setores como tintas, lubrificantes, polímeros, combustíveis entre outros (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

Os óleos apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídeos e não glicerídeos. Os glicerídeos são definidos como produtos da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia alifática longa, livres ou esterificados. Quando saturados, possuem apenas ligações simples entre os carbonos e pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados contêm uma ou mais ligações duplas sendo mais reativos. Os não glicerídeos são encontrados em pequenas quantidades em todos os óleos, o teor destes componentes tende a diminuir após tratamentos como o refino. Alguns exemplos de grupos não glicerídeos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas), esteróis, ceras, hidrocarbonetos insolúveis em água (esqualeno), carotenóides, clorofila, tocoferóis, lactonas e metilcetonas.

Os óleos vegetais mais produzidos mundialmente são o óleo de palma (no Brasil, dendê) e de soja (Tabela 1). Os óleos de colza, girassol e palmiste formam um segundo grande grupo seguidos do óleo de algodão, amendoim e coco.

TABELA 1: PRODUÇÃO MUNDIAL DE ÓLEOS VEGETAIS CONFORME AS ESPÉCIES VEGETAIS PRODUTORAS – (USDA, 2015)

Matéria-prima	Produção (mil Toneladas)
Óleo de palma	61,59
Óleo de soja	47,33
Óleo de colza	27,15
Óleo de girassol	15,28
Óleo de palmiste	7,27
Óleo de amendoim	5,52
Óleo de algodão	5,14
Óleo de coco	3,35
Óleo de oliva	2,34

2.2.1 Óleo de sementes

Existe um aumento na produção mundial de óleos vegetais provenientes de sementes nos últimos 30 anos (CHIGOZIE *et al.*, 2014). Devido às inúmeras aplicações dos óleos vegetais na indústria, muitos óleos de sementes têm sido estudados e caracterizados (CHIGOZIE *et al.*, 2014). Os óleos vegetais extraídos de sementes têm em comum seu alto conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados (AGPI), fontes de ácidos graxos essenciais (AGE). Possuem uma razão n-3/n-6 (razão entre ácido linolênico e ácido linoleico) favorável se comparados com outros óleos vegetais, costumam também conter substâncias antioxidantes, o que sugere um grande valor nutricional.

O óleo das sementes de kiwi possui um interessante perfil de ácidos graxos com um alto teor de C18:3n3 (ácido linolênico), resultando em uma razão de n-6/n-3 (ácido linolênico/ácido linoleico) extremamente baixa, o que é muito desejado do ponto de vista nutricional (HOED *et al.*, 2009). Na dieta humana, a relação de consumo de ácidos graxos n-6 comparada com ácidos graxos n-3 deve ser limitada quando se trata de prevenção de câncer, doenças cardíacas, hipertensão e doenças auto imunes (HOED *et al.*, 2009). O óleo de sementes de kiwi pode ser considerado funcional com propriedades que justificam sua comercialização com alto valor agregado. Entre os benefícios para a saúde relacionados aos óleos com alto teor de C18:3n3 estão a redução de riscos de inflamações, doenças coronárias, câncer, depressão e melhorias nos níveis de colesterol (LESPÉRANCE *et al.*, 2011; SIMOPOULOS, 2002).

2.3 BIOATIVIDADE DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os lipídios estão entre os principais componentes das células e dos alimentos. Desempenham importante papel na qualidade dos alimentos contribuindo com atributos de textura, sabor, nutrição e densidade calórica (FENNEMA, 1996). Formam um grande grupo de compostos quimicamente diversos, solúveis em solventes orgânicos. Lipídios alimentares são geralmente referenciados como gorduras (sólido) e óleos (líquido) indicando o estado físico em temperaturas ambientes (BRASIL, 2005). Também podem ser classificados como não polares e polares como indicativo das diferentes solubilidades e propriedades funcionais.

Ácido graxo é o principal tipo de lipídio (e também componente de outros tipos de lipídios). Quimicamente consiste em um grupo de ácido carboxílico ligado a uma longa cadeia alifática (cauda de hidrocarbonetos). A parte ácida do grupo carboxílico é responsável pela natureza ácida da molécula. Em pH fisiológico os ácidos graxos se apresentam na forma ionizada, perdendo um próton (ácido palmítico sem um próton é denominado palmitato, ácido oleico, oleato). São diferenciados entre si pelo comprimento da cadeia alifática (ácido palmítico com 16 carbonos, ácido oléico com 18 carbonos) e pelo grau de saturação (número de ligações duplas na cauda de hidrocarbonetos) podendo ser classificados como saturados e insaturados (SOLOMONS *et al.*, 2014).

A configuração natural das duplas ligações nos ácidos graxos insaturados é a configuração *cis*. Esta configuração nas duplas ligações faz com que a molécula se apresente de forma curvada, não linear, tornando difícil a compactação entre as moléculas. Essa característica diminui a magnitude das forças de *van der Waals*, influenciando no ponto de fusão, tornando-as mais comuns no estado líquido. Esse comportamento aumenta com o número de insaturações. Ácidos graxos com insaturações na configuração *trans* são mais lineares que ácidos graxos com insaturações *cis* (FENNEMA, 1996)

Mais de 99% dos ácidos graxos encontrados na natureza são esterificados ao glicerol, formando os acilgliceróis. Os ácidos graxos livres não são comuns nos tecidos vivos pois têm habilidade de romper a estrutura membranosa das células. Os acilgliceróis podem existir nas formas de mono-, di- e tri-ésteres conhecidos como monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis. Os triacilgliceróis são os mais comuns em alimentos embora mono- e di-ésteres podem ser utilizados como aditivos (emulsificantes) (FENNEMA, 1996).

A maioria dos óleos vegetais, especialmente os óleos provenientes de sementes, são altamente insaturados e contêm principalmente ácidos graxos com séries de 18 carbonos. O óleo vegetal presente nas sementes de kiwi é particularmente rico em ácidos graxos essenciais, especialmente o ácido alfa-linolênico (ALA), um dos ácidos graxos ômega-3. Tais ácidos graxos são considerados ácidos graxos essenciais pois são necessários para o organismo humano, porém não são sintetizados em quantidades suficientes a partir de outras substâncias, sendo necessário seu consumo através da dieta (HOED *et al.*, 2009).

Na dieta humana, a ingestão de lipídios é negativamente relacionada com a saúde, pela sua alta densidade calórica (já que a obesidade está correlacionada a diversas doenças cardíacas e diabetes) e também por alguns lipídios específicos possuírem habilidade de modular os níveis do colesterol-LDL (*Low-density lipoprotein*), conhecido como colesterol ruim, sendo associados ao aumento de riscos de problemas cardíacos. Os ácidos graxos saturados aumentam os níveis de colesterol-LDL na corrente sanguínea, enquanto que os insaturados contribuem para a diminuição. Na dieta humana, muitas estratégias têm sido propostas para diminuir o nível de colesterol-LDL na corrente sanguínea, como a diminuição da ingestão calórica diária, a diminuição da ingestão de ácidos graxos saturados e insaturados *trans*, e a inclusão na dieta de fibras solúveis e ácidos graxos insaturados (FENNEMA, 1996).

2.3.1 Ácidos graxos *trans*

Os ácidos graxos *trans* têm chamado a atenção no que se refere a doenças cardíacas pela sua capacidade de aumentar os níveis de colesterol LDL e diminuir os níveis de colesterol HDL (*High-density lipoprotein*), conhecido como colesterol bom, na corrente sanguínea. Este comportamento se deve parcialmente a sua configuração geométrica *trans*, que o deixa mais parecido com um ácido graxo saturado. Empresas brasileiras e do mercosul tiveram como prazo até 2006 para se adequarem à exigência de declarações dos teores de gorduras *trans* sobre as rotulagens de alimentos embalados. No Canadá e nos Estados Unidos esta exigência é mais antiga (AUED-PIMENTEL e ZENEDON, 2009).

Embora todos os aspectos negativos relacionados a ingestão de lipídios, a ingestão de alguns lipídios está relacionada com a redução de riscos de várias doenças. Entre os lipídios que possuem essa bioatividade favorável a saúde estão os ácidos graxos insaturados como ômega-3, fitosteróis, carotenóides e ácido linoleico conjugado.

2.3.2 Ácidos graxos ômega-3

Os ácidos graxos ômega-3 (n-3) são ácidos carboxílicos poliinsaturados nos quais a dupla ligação está no terceiro carbono a partir da extremidade oposta à carboxila. Dentre os ácidos graxos ômega-3 podemos citar o ácido alfa-linolênico (ALA), o ácido estearidônico (STD), ácido eicosatrienoico (ETE) entre outros. Os ácidos graxos ômega-3 são ácidos graxos essenciais e seu consumo é importante pois esses lipídios bioativos

têm papel vital na fluidez das membranas celulares, sinalização celular, expressão dos genes e no metabolismo dos eicosanóides (FENNEMA, 1996). Na dieta humana o consumo de ácidos graxos n-3 comparados com ácidos graxos n-6 deve ser incentivado no que se diz respeito a prevenção de doenças cardíacas, autoimunes, câncer, hipertensão (HOED *et al.*, 2009; MAURER *et al.*, 2012; BERMÚDEZ-AGUIRRE *et al.*, 2012). Existem evidências que o consumo de ômega-3 da população em geral é inadequado e insuficiente. Com o desenvolvimento da agricultura moderna e o aumento de consumo de óleos vegetais e de sementes, substituindo o hábito de consumo de peixes, óleo de peixes e de outros óleos vegetais contendo alto teor de ômega-3, houve um aumento na razão de consumo n-6/n-3. Na dieta ocidental, a razão de consumo n-6/n-3 tem sido estimada entre 10 a 25 para 1, enquanto que a razão recomendada de consumo é estimada em 4 para 1 (HOED *et al.*, 2009). Muitas companhias têm se esforçado para aumentar os níveis ômega-3 em seus produtos através da sua incorporação direta aos alimentos ou através da alimentação rica neste lipídio bioativo para animais da pecuária (FENNEMA, 1996).

2.4 OBTENÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são obtidos de partes de plantas através de diferentes processos de extração. Entre os métodos de extração de óleos vegetais tradicionalmente empregados no Brasil e no mundo estão extração com solvente orgânico, destilação com solvente orgânico e vapor de água e prensagem mecânica (LEAL, 2008; MEHMOOD e WATSON, 2014).

Estudos apontam que as extrações com solvente orgânico são as técnicas mais eficientes (CHIGOZIE *et al.*, 2014) e mais comumente utilizadas para recuperação de óleos de sementes (SAXENA *et al.*, 2011), sendo o n-hexano de extração (ou n-hexano comercial, uma mistura de isômeros com propriedades similares) o solvente mais utilizado na extração de óleos e gorduras vegetais ou animais na indústria, apresentando vantagens como bom poder de solvatação para um grande número de sementes oleaginosas e fácil separação do óleo/gordura, simplificando a etapa de recuperação do solvente.

Neste tipo de extração, o extrator é alimentado com partículas sólidas formando um leito compactado de forma a permitir pouca resistência ao fluxo de solvente durante a extração. A separação é conseguida pela transferência dos compostos de uma fase para

outra (sólido-líquido, líquido-líquido), e utiliza as diferenças em interações intermoleculares na fase líquida (RYDBERG, 1992; WENNERSTEN, 1992). O processo constitui-se em duas etapas: uma primeira etapa de dissolução rápida e fácil, e outra mais demorada, de difusão, considerada a etapa limitante. Como resultado, tem-se uma extração com uma taxa elevada no início e em seguida, decrescente e constante (MORETTO e FETT, 1998).

Normalmente a extração por solvente é realizada a pressão ambiente, aplicam-se pressões mais altas quando são necessárias temperaturas mais elevadas, ou seja, quando as condições de equilíbrio ou de transferência de massa são mais favoráveis em temperaturas mais elevadas (WENNERSTEN, 1992). A extração por solventes tem como principais desvantagens o fato de alguns solventes clássicos serem pouco seletivos, deixar resíduos tóxicos, altos custos energéticos inerentes ao processo e riscos de perda dos compostos voláteis ou termosensíveis.

A qualidade do óleo vegetal pode ser muito influenciada pela metodologia de extração utilizada. A obtenção de extratos naturais pode ser realizada por processos alternativos como extração assistida por ultrassom e, mais recentemente, por extração com fluido comprimido.

2.4.1 Extração com fluido comprimido

A extração por fluido comprimido é uma alternativa de técnica de extração relativamente recente, normalmente empregada para a obtenção de extratos de alto valor agregado a partir de fontes naturais. No campo da indústria química a tecnologia tem se mostrado uma alternativa promissora, economicamente viável, e ecologicamente vantajosa em diversos processos industriais (RIBAS *et al.*, 2014). O método tem como vantagens altas taxas de extração, é eficiente e as propriedades físico-químicas do fluido (densidade, difusividade, viscosidade, constante dielétrica) podem ser ajustadas por meio de alterações de pressão e temperatura favorecendo o controle do poder de solvatação e aumentando a seletividade do solvente durante o processo de extração (PRONIK e MAZZA, 2009).

Outras vantagens do processo de extração com fluido comprimido são as condições de temperatura moderadas, a facilidade da etapa de recuperação do solvente, o que resulta em extratos pouco degradados termicamente, livres de resíduos e limpos, associados a bons rendimentos e curtos tempos de extração (HAMDAN *et al.*, 2008).

A extração de produtos vegetais com fluido comprimido é feita utilizando um extrator de leito fixo formado pelo material sólido. No início do processo extrativo, o solvente puro alimentado no extrator é distribuído uniformemente no interior do leito fixo de partículas sólidas, a matriz sólida absorve o solvente puro o que faz com que a estrutura das células e os canais intercelulares dilatam, diminuindo a resistência a transferência de massa. Ao mesmo tempo ocorre a dissolução dos compostos e a transferência de massa por difusão do interior do sólido para a sua superfície. A transferência de massa do soluto da fase sólida para a fase fluida ocorre pelo escoamento do solvente através do material vegetal e em qualquer ponto dentro do extrator a concentração de óleo na fase sólida e na fase fluida varia continuamente até que a condição de equilíbrio seja alcançada. O processo ocorre em regime transiente, pois o leito permanece fixo e a concentração do óleo na fase fluida varia com o tempo e a posição (RIBAS *et al.*, 2014).

Para extrações supercríticas, um fluido supercrítico é definido como uma substância que está acima da sua temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c). Nesta região, a distinção entre as fases líquida e gasosa não existe. O ponto crítico representa a maior temperatura e pressão em que a substância pode existir como vapor e líquido em equilíbrio, acima deste ponto a substância não apresenta fase definida (TAYLOR, 1996).

O diagrama de fases apresentado na Figura 2 mostra as regiões onde uma substância pura se apresenta nas fases gasosa, líquida, sólida ou como um fluido supercrítico. A curva representa a temperatura e pressão onde há duas fases em equilíbrio, e no ponto triplo, a coexistência de três fases. Aumentando a temperatura e a pressão ao longo da curva de vaporização, a fase líquida torna-se menos densa, devido à expansão térmica, e a fase gasosa torna-se mais densa, devido ao aumento da pressão. Eventualmente, as densidades das duas fases convergem e tornam-se idênticas, a distinção entre o gás e o líquido desaparece, e a curva de vaporização chega ao final no ponto crítico.

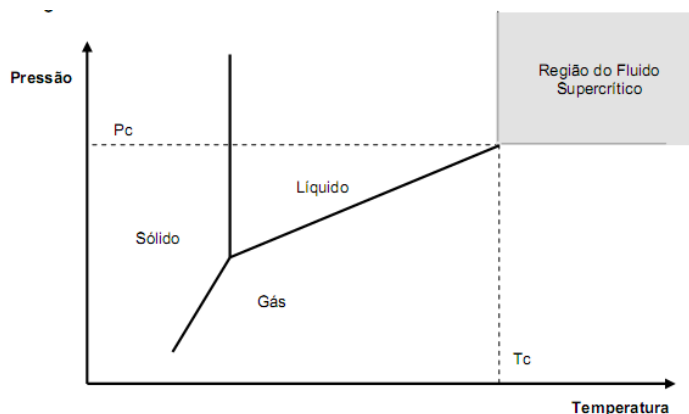


FIGURA 2: DIAGRAMA GENÉRICO DE FASES DE UMA SUBSTÂNCIA PURA

Uma das características do fluido supercrítico é apresentar simultaneamente propriedades dos gases e dos líquidos. Nas regiões próximas ao ponto crítico o fluido tem densidade e difusividade similar à de líquido, porém viscosidade comparável à dos gases. Assim, um fluido supercrítico apresenta bom poder de solvatação e alta difusividade (TAYLOR, 1996).

A escolha de um solvente para extração com fluido comprimido ou supercrítico deve atender os seguintes requisitos: possuir bom poder de solvatação, ser inerte ao produto, ser facilmente separado do produto, ser relativamente barato e ter pressão crítica baixa por razões econômicas. Existe uma ampla variedade de compostos que podem ser utilizados fluido supercrítico, de acordo com HIERRO, (1994), a Tabela 2 apresenta alguns exemplos de fluidos que podem ser utilizadas extrações supercríticas, juntamente com os parâmetros críticos temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c).

O dióxido de carbono (CO_2), é o fluido mais utilizado como solvente supercrítico por apresentar pressão crítica moderada e baixa temperatura crítica (31°C e $72,8\text{ atm}$) ideal para muitas matrizes termolábeis, ausência de toxicidade, não causar problemas ambientais, ter baixo custo (RIBAS *et al.*, 2014; BRUNNER, 1994). O CO_2 é quimicamente inerte e pode ser seguramente empregado na indústria por ser não inflamável e não ser prejudicial à saúde humana quando inalado a baixas concentrações. Tem boas propriedades de solvência para compostos apolares e tem mostrado grande potencial para ser utilizado na extração de matérias-primas naturais, principalmente na indústria de alimentos e farmacêutica (WAGNER e PAVLÍČEK, 1993). O momento quadrupolar da molécula de dióxido de carbono permite a dissolução de compostos moderadamente polares como álcoois, éteres, aldeídos e cetonas (FREITAS *et al.*, 2008).

Alguns estudos têm sugerido o uso do propano para extração de produtos naturais, embora o propano não apresente todas as qualidades do dióxido de carbono. O propano comprimido tem se mostrado um melhor solvente de extração para muitas substâncias presentes em óleos e produtos naturais, se comparado com o CO₂, apresentando melhores resultados de extração em termos de rendimento (FREITAS *et al.*, 2008; RIBAS *et al.*, 2014).

TABELA 2: ALGUNS DOS SOLVENTES MAIS UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA (HIERRO, 1994)

Substância	T _c (°C)	P _c (Mpa)
CO ₂	31	7,29
Água	374	21,72
Metano	-82	4,54
Etano	32	4,82
Propano	97	4,19
Pentano	197	3,33
Etileno	9	4,97
Tolueno	319	4,06
Metanol	240	7,99
Etanol	241	6,06
Acetona	235	4,64
Éter etílico	194	3,59

O propano é barato quando comparado com o CO₂ e também não deixa resíduo tóxico. Além disso, apresenta baixa temperatura e pressão críticas. Do ponto de vista econômico, processos que envolvem pressões e temperaturas mais baixas podem reduzir o custo da extração, obtendo maior rendimento em menor tempo e, conseqüentemente, menor consumo de solvente, sendo possível chegar a uma ótima condição de extração (ILLÉS *et al.*, 2000; ILLÉS *et al.* 1997; BRAVI *et al.*, 2002; HEGEL *et al.*, 2007; CORSO, 2008; FREITAS *et al.*, 2008; PEDERSSETTI, 2008). Alguns estudos de extração de óleos de sementes mostram que extrações com propano podem ser mais rápidas que extrações com CO₂ supercrítico (PEDERSSETTI *et al.*, 2011, CORSO *et al.*, 2010) pelo fato do propano se apresentar como melhor solvente para óleos vegetais (CORSO *et al.*, 2010; ILLÉS *et al.* 1997). Em um estudo de extração com sementes de coentro (*Coriandrum sativum*) com CO₂ e propano, em condições super e subcríticas, ILLÉS *et al.* (2000) concluíram que a razão propano/sementes requerida para a extração completa do óleo é muito menor que a razão CO₂/sementes, sugerindo que a utilização

de propano pode reduzir substancialmente o custo da tecnologia de extração. O estudo também demonstrou que o propano subcrítico é mais eficiente que o CO₂ na solvatação de óleos apresentando maior taxa de extração.

2.4.1.1 Parâmetros envolvidos no processo de extração com fluido comprimido

Os parâmetros que devem ser considerados no processo das extrações com fluido comprimido são pressão, temperatura, vazão de solvente, tempo de extração, tamanho da partícula e teor de umidade da matéria-prima (SEKHON *et al.*, 2015).

RIBAS *et al.*, (2014) estudaram extração de óleo de candeia com CO₂ supercrítico e propano comprimido e apontaram que a pressão teve influência nos rendimentos de extração apenas para os experimentos com CO₂ enquanto que a temperatura teve influência tanto nas extrações com CO₂ quanto nas extrações com propano. O efeito da temperatura está relacionado ao seu efeito sobre a solubilidade do óleo no solvente. A solubilidade em um fluido supercrítico resulta da combinação de dois efeitos competitivos: o aumento da volatilidade do sólido com o aumento da temperatura (promovendo uma maior solubilidade) e a diminuição da densidade do solvente com o aumento da temperatura (provocando uma diminuição da solubilidade) (RIBAS *et al.*, 2014; KING e BOTT, 1993). Nas regiões próximas ao ponto crítico, a solubilidade é fortemente influenciada pela temperatura e moderadamente influenciada pela pressão. Acima desse ponto, ambos os efeitos (temperatura e pressão) exercem influência significativa na solubilidade, sendo que a solubilidade tem relação direta com a pressão e inversa com a temperatura.

Diferentemente dos líquidos, a densidade do fluido supercrítico determina o poder de solvatação e pode ser ajustada por uma pequena variação de pressão ou temperatura. Na vizinhança do ponto crítico uma pequena elevação de pressão aumenta sensivelmente a densidade do fluido, e este efeito diminui em condições diferentes dos valores críticos, isto explica a possibilidade de maior controle do poder de solvatação em uma extração com fluido comprimido quando comparado a extração com solvente líquido (SIHVONEN *et al.*, 1999; RAVENTÓS *et al.*, 2002).

2.4.1.2 Modelos matemáticos

A modelagem das curvas cinéticas de extração globais (CEGs) descrevem o comportamento cinético do processo de extração. Em geral as curvas de extração relacionam a massa de extrato ou porcentagem de extração *versus* tempo de extração.

Existem na literatura vários modelos para descrever uma CEG, baseados em equações empíricas ou no balanço diferencial de massa aplicado na coluna de extração, e não existe um modelo referencial para todos os sistemas já que o comportamento dos sistemas depende muito do tipo de substrato sólido.

Os modelos consideram que o extrato obtido a partir de uma matriz sólida, é formado principalmente por uma única substância, independente de sua composição química. A seguir uma breve descrição de alguns dos modelos mais difundidos na literatura.

Modelo de CRANK (1975): inicialmente proposto para transferência de calor de uma partícula esférica para um meio uniforme, fazendo analogia para um modelo de transferência de massa (REVERCHON, 1997). A partícula esférica é o sólido que contém o óleo e o meio é o solvente. A quantidade de óleo remanescente no sólido em função do tempo de extração é obtida aplicando-se a segunda lei de Fick para difusão e resolvendo o balanço de massa na superfície interna da partícula.

Modelo de TAN e LIOU (1989): utiliza um modelo cinético de primeira ordem para descrever o fluxo de transferência de massa interfacial. O único parâmetro ajustável é o coeficiente de dessorção (dependente da temperatura). A difusão não exerce influência sobre a cinética de extração.

Modelo de GOTO et al. (1993): considera que o leito de extração é formado por partículas sólidas planas com espessura definida, mas desprezível em relação as demais dimensões. A partícula sólida é tratada como um meio poroso de forma que a transferência de massa ocorre apenas entre as duas maiores superfícies da partícula. A diferença de concentração de soluto dentro da partícula e da concentração nos poros definem um processo de transferência de massa controlado pelo mecanismo de dessorção (da partícula para os poros, seguido de difusão do soluto nos poros da

partícula) com dois parâmetros ajustáveis (ϕ , relativo ao coeficiente global de transferência de massa e K , constante de equilíbrio de dessorção).

Modelo de SOVOVÁ (1994): o soluto a ser extraído encontra-se dividido em duas frações: soluto facilmente acessível e soluto de difícil acesso, baseando-se no fato de que óleos de matérias-primas vegetais estão frequentemente dentro de células que estão protegidas por uma parede celular. O perfil da concentração do soluto na fase fluída é dividido em três etapas: 1) o soluto disponível na superfície das partículas vai se esgotando ao longo do tempo; 2) retirada do soluto presente no interior das partículas sólidas; 3) etapa extração regida pela difusão. Despreza os termos referentes à dispersão axial na fase fluída, a difusão na fase sólida, o acúmulo na fase fluída e a variação da razão mássica do soluto na fase fluída com o tempo. Emprega o coeficiente de transferência de massa na fase fluída para descrever o período de taxa de extração constante (CER), e o coeficiente de transferência de massa na fase sólida para descrever a etapa na qual a resistência à transferência de massa é dominada pela difusão.

Modelo de MARTINEZ et al. (2003): Motivados pela necessidade de considerar o extrato como uma mistura de vários componentes, classificados de acordo com sua função química. FRANÇA E MEIRELES, (2000) haviam proposto um modelo no qual o fluxo de transferência de massa interfacial é uma função da concentração de alguns grupos de compostos do extrato na fase fluída. Depois de resolver equações de balanço de massa para o sistema, os autores obtiveram uma equação para a curva de extração.

Modelo de PARDO-CASTAÑO et al. (2014): propõem dois modelos simples baseados na teoria de adsorção de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizados para dados de extração supercrítica. Os dois modelos expressam o rendimento de extração em função do tempo a partir de uma equação simples, contendo dois e três parâmetros ajustáveis com significados físicos. O trabalho de Pardo- Castaño comparou os dois modelos com os modelos de Sovová e VT-II. O modelo com três parâmetros ajustáveis mostrou desvios similares ao modelo de Sovová e menores que VT-II. O modelo com dois parâmetros ajustáveis mostrou potencial para aplicação nas etapas iniciais de extração e pode ser uma ferramenta útil para primeiras estimativas (PARDO-CASTAÑO et al., 2014)

2.4.2 Extração assistida por ultrassom (UAE)

Ondas ultrassônicas são ondas sonoras de alta frequência (acima de 20 kHz) inaudíveis pelos seres humanos. A extração assistida por ultrassom é um processo de extração com solvente que utiliza ondas ultrassônicas, que podem ser geradas por diferentes equipamentos de ultrassom como o banho de ultrassom, um equipamento relativamente simples e disponível na maioria dos laboratórios.

Durante a propagação das ondas ultrassônicas em meio líquido, acontece agitação do solvente como efeito mecânico, aumentando a superfície de contato entre o solvente e o sólido (SHALMASHI *et al.*, 2009). Outro fenômeno, de cavitação acústica, forma cavidades para onde os gases dissolvidos no sistema migram formando microbolhas que podem aumentar ou diminuir de tamanho gerando ciclos de compressão e expansão até a implosão das bolhas, liberando grande quantidade de calor e exercendo elevadas pressões nas regiões vizinhas às implosões (VEILLET *et al.*, 2010). A presença de materiais sólidos provoca implosões assimétricas das microbolhas gerando jatos que colidem com as superfícies sólidas do sistema liberando calor (favorecendo a solubilidade dos analitos) e gerando também uma certa turbulência (favorecendo a circulação do líquido). Desta forma a utilização de ultrassom pode favorecer a eficiência de um processo de extração.

A melhoria da extração de materiais vegetais com ultrassom pode ser atribuída à propagação das ondas ultrassônicas e das forças de cavitação resultantes, as bolhas podem se chocar de forma intensa e gerar pressão local causando a ruptura dos tecidos, favorecendo a liberação de substâncias intracelulares no solvente (GOULA, 2013; KNORR *et al.*, 2012; SHALMASHI *et al.*, 2009).

ABDULLAH e KOC, (2013) estudaram a extração assistida por ultrassom de óleo de cominho preto (*Nigella sativa*) e concluíram que o uso de ultrassom de alta intensidade no processo de obtenção do óleo reduziu o tempo de extração através do aumento das taxas de extração durante a etapa de difusão. Outros estudos também apontaram que a extração assistida por ultrassom reduz significativamente o tempo de processo assim como o consumo de solvente (SHALMASHI, 2009; ZHANG *et al.*, 2008).

Com relação ao uso de etanol como solvente nas UAE realizadas neste estudo, alguns trabalhos já exploraram a possibilidade de uso do etanol como alternativa ao uso

de n-hexano, como solvente não tóxico e menos agressivo ao meio ambiente, mostrando eficiência de extração comparável ao n-hexano (SAXENA *et al.*, 2011).

2.4.2.1 Parâmetros envolvidos no processo de UAE

Os parâmetros que podem influenciar em um processo de extração assistida por ultrassom são: tipo de solvente, temperatura, tempo e potência de sonificação, razão entre sólido e solvente de extração, tamanho da partícula e teor de umidade da matéria-prima. No estudo de ZHANG *et al.*, (2008), os rendimentos de extração de óleo de sementes de linhaça (*Linum usitatissimum*) aumentaram com o aumento da potência ultrasônica. TAO-LI *et al.*, (2012) empregaram a metodologia de superfície de resposta para otimizar parâmetros de extração assistida por ultrassom de óleo de sementes de pastel-dos-tintureiros (*Isatis tinctoria*) e a temperatura exerceu maior influência seguida do tamanho da partícula, razão solvente/amostra e tempo de extração.

2.5 ESTUDOS RECENTES SOBRE A OBTENÇÃO E ANÁLISES DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI

Existem poucas referências disponíveis na literatura a respeito de tecnologias de obtenção e de caracterização química do óleo de sementes de kiwi, os poucos estudos que existem não focam processos de extração, apresentando mais informações sobre análises e caracterização do óleo. Segundo o trabalho de HOED *et al.*, (2009) o óleo de sementes de kiwi extraído por prensagem a frio, contém grande quantidade de ácidos graxos insaturados (90,51%), com uma proporção de C18:3 de 57,06%, refletindo em uma razão n-6/n-3 bastante baixa e favorável para o consumo na dieta humana. O teor total de tocoferóis para as sementes de Kiwi determinado por HOED *et al.*, (2009) foi de 3,44 mg.100g⁻¹ (expresso em mg por 100 g de óleo). Até 2008, nenhum trabalho sobre a caracterização química do óleo de semente de kiwi havia sido realizado.

O óleo das sementes de todas as frutas (*berries*) estudadas no trabalho de HOED *et al.*, (2009), incluindo sementes de kiwi, se mostraram altamente suscetíveis a oxidação devido ao alto grau de insaturação. A estabilidade oxidativa do óleo de semente de kiwi obtida pelo método da AOCS (1998) Official Method Cd 12b-92 foi baixa (0,17h a 97,8°C). O percentual de ácidos graxos livres (%FFA) variou de 0,49%

para a framboesa vermelha a 1,54% para o morango. O valor para o kiwi foi de 1,2%. Como referência, para o azeite de oliva, a categoria de qualidade “extra virgem” inclui valores de porcentual de ácidos graxos livres (%FFA) menores que 0,8%; “virgem” se %FFA menor que 2% e “comum” se %FFA menor que 3,3%. Neste trabalho, o óleo de sementes de kiwi mostrou o maior valor de teor de esqualeno (um precursor de fitoesteróis e também antioxidante) de 826,2 mg/100g, segundo o autor, comparável ao valor tipicamente encontrado em azeite de oliva.

Um estudo voltado para a indústria nutracêutica (WASHINGTON-SMITH, 2008) aponta o potencial do uso do óleo de sementes de Kiwi provenientes da Nova Zelândia (obtido por CO₂ supercrítico) para produtos de cuidados com a pele. Segundo esse estudo, o óleo possui 70% de alfa-linolênico (ALA), 37 mg.100g⁻¹ de γ tocotrienol e 53 mg.100g⁻¹ de teor total de tocotrienóis. O estudo aponta que o teor de γ tocotrienol é comparável ao teor do óleo de palma (28-43 mg.100 g⁻¹) uma das fontes mais ricas de gamma-tocotrienol. No mercado atual, a maioria das empresas fornecedoras vendem óleo de sementes de kiwi como um produto anti-idade e hidratante para uso na pele e nos cabelos, a alta concentração de ALA favorece a manutenção da hidratação.

HOED *et al.*, (2009) estudaram a influência nas características de qualidade da filtragem de óleos obtidos por prensagem a frio, inclusive para o óleo de sementes de kiwi, e obtiveram valores de porcentual de ácidos graxos livres (%FFA) de 1,33 e 1,2% antes e após a filtragem, respectivamente. Os teores de tocoferóis totais foram de 15,79 mg.100 g⁻¹ sem a filtração e 13,77 mg.100 g⁻¹ após o processo de filtração.

A ausência de dados e estudos relacionados a obtenção de óleo de sementes de kiwi e a necessidade de aplicação de métodos eficientes de extração evidenciam a importância deste estudo.

2.6 ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A *Association for the Advancement of Cost Engineering International* -AACE International- sugere que estimativas de custo aplicadas em indústrias podem ser diferenciadas em cinco classes designadas como 1, 2, 3 4, e 5. Uma estimativa de Classe 5 é baseada no mais baixo nível de definição do projeto e uma estimativa de Classe 1 é mais próxima à definição total do projeto, ou seja, com alto grau de maturidade. Esta classificação considera que a estimativa dos custos de manufatura é um processo dinâmico que ocorre por meio de sucessivas estimativas até que uma estimativa final se

aproxime do valor real. A distinção entre uma classe e outra irá depender de características como grau de definição do projeto, finalidade, metodologia aplicada, exatidão e esforço no preparo da estimativa (LEAL, 2008).

2.6.1 Metodologia de Lang

A técnica de Lang reconhece que o custo de uma planta de processo pode ser obtido a partir de uma equação que considera o custo do equipamento da planta e o custo de capital multiplicando-se o custo do equipamento base por um fator que é função da natureza física do processo (classificada por Lang em sólido, sólido-líquido ou fluido), que vai então fornecer o investimento necessário. O custo dos equipamentos pode ser estabelecido a partir de uma média de diferentes cotações de fornecedores, custos anteriores com equipamentos similares ou qualquer dado publicado. O conceito de Lang envolve uma equação cujos fatores variam de acordo com o processo: planta de processamento de sólido (3,10), planta de processamento sólido-líquido (3,63) e planta de processamento de fluido (4,74). Estes fatores devem ser multiplicados pelo custo total dos equipamentos.

2.6.2 Metodologia de Chilton

Esta estimativa relaciona o investimento fixo de uma nova planta ao investimento fixo de uma planta similar, previamente construída. O método considera 8 diferentes componentes (tubulação, instrumentação, edificação de fábrica, facilidades auxiliares, linhas de produção externas, engenharia e construção, escala e incidentes) de uma planta química para estimar o custo a partir do custo total dos equipamentos instalados, desta forma o método requer bom conhecimento e informações sobre planta. Para certas configurações de processos, o investimento fixo de uma nova planta é igual ao investimento fixo da planta já construída multiplicado pela relação entre as capacidades, elevadas a um expoente x . Esse expoente é estimado como sendo a média entre 0,6 e 0,7 para muitos processos, se nenhuma outra informação é disponível.

2.6.3 Metodologia de Turton

É influenciada por vários fatores que podem ser agrupados em três categorias de custo: custos diretos, custos fixos e despesas gerais. O custo direto leva em conta custos que dependem diretamente da produção. Entre os custos diretos estão: matéria-prima, utilidades, custo operacional, entre outros. O custo fixo não depende diretamente da produção e ocorre mesmo quando a produção é interrompida. Compõem o custo fixo a depreciação, os impostos, os seguros, etc. A despesa geral é o adicional que a planta necessita para a manutenção do negócio e consiste de custo administrativo, despesa com venda, pesquisa e desenvolvimento.

Esta metodologia considera que o custo de manufatura (COM) é composto por cinco custos principais: investimento de custo fixo (FCI), custo de mão de obra operacional (COL), custo de utilidades (CUT), custo do tratamento dos resíduos (CWT) e custo da matéria-prima (CRM). A estimativa de COM proposta é classificada como custo de Classe 5 ou 4 segundo a AACEI (2014). Os cinco custos principais são relacionados pela Equação 1:

$$\text{COM} = 0,304 \text{ FCI} + 2,73 \text{ COL} + 1,23 (\text{CUT} + \text{CWT} + \text{CRM}) \quad (1)$$

Para estimativa de custo de manufatura de produção de óleos provenientes de espécies vegetais, muitos estudos da literatura utilizam a metodologia proposta por ROSA e MEIRELLES, (2005), baseada na expressão proposta por TURTON *et al.*, (1998). Um estudo de viabilidade econômica de obtenção de extratos ricos em fenóis provenientes de plantas brasileiras por extração supercrítica e subcrítica, com CO₂ puro, CO₂ + etanol e CO₂ + água como solventes de extração, utilizou o programa Super Pro Designer[®] para simulação de processo, de *scale-up* e análise econômica baseando-se na expressão de TURTON *et al.*, (1998) (VEGGI *et al.*, 2014).

VIEIRA *et al.*, (2013) também utilizaram o programa Super Pro Designer[®] aliado a equação de TURTON *et al.*, (1998) para avaliação econômica de obtenção de extratos antioxidantes naturais (*Euterpe edulis*) obtidos por extração assistida por ultrassom. Um estudo viabilidade econômica de obtenção supercrítica de óleos e carotenóides obtidos a partir de três espécies de plantas amazônicas realizado por PRADO *et al.*, (2010) também fez uso da metodologia proposta por ROSA e MEIRELLES, (2005), baseada na expressão proposta por TURTON *et al.*, (1998).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

As sementes de kiwi foram obtidas a partir dos frutos *Actinidia deliciosa* coletados no mês de abril de 2013, provenientes de uma plantação orgânica da cidade de Cerro Negro, região do Estado de Santa Catarina, Brasil. Os frutos estavam em bom estado para consumo porém já destinados para o descarte por não atenderem as exigências de qualidade e de vida de prateleira do cliente. Aproximadamente 100 frutos foram cortados pela metade e mergulhados em uma solução composta de 5 L de água e 1 mL de solução (1:200 v/v) de pectinase (Novozymes Pectinex®, 1 cm³) em água. Os frutos foram deixados nesta solução em temperatura ambiente (20 a 25 °C) por três dias. A mistura de polpa e semente resultante foi peneirada com o auxílio de jatos de água, separando as sementes da polpa do fruto. As sementes foram lavadas em água destilada e posteriormente secadas em estufa com circulação de ar a 60 °C por 24 horas. Após a secagem, as sementes foram embaladas a vácuo em embalagens plásticas de prolipropileno e mantidas em congelador a -18 °C até a utilização.

As sementes foram moídas instantes antes das extrações em um aparelho de liquidificador convencional. Para caracterização do tamanho das partículas, as sementes moídas foram separadas em uma série de peneiras Tyler com diferentes aberturas com alta agitação mecânica (Produtest, São Paulo, Brasil). O diâmetro médio das partículas foi estimado pelo método de Gomide (1983), conforme a Equação 2, considerando a fração mássica do material moído retido nas seguintes séries: mesh 24 (30%), mesh 28 (57%), mesh 35 (11%) e mesh 80 (1%) (GOMIDE, 1983).

$$D_m = \sum X_i \cdot D_i \quad (2)$$

onde:

D_m = diâmetro médio das partículas

X_i = fração de massa retida na peneira

D_i = diâmetro de abertura da peneira

3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DA MATÉRIA-PRIMA

O teor de umidade das sementes foi determinado de acordo com o método descrito na FARMACOPÉIA BRASILEIRA, (1988). Esse método baseia-se na perda de água por dessecação em estufa. Cerca de 2g de massa das sementes moídas foram pesadas em papel filtro chato, previamente dessecado durante 30 minutos, utilizando balança analítica (BEL Engineering, Mark Serie M250A). Após a distribuição uniforme do material ao longo da área do filtro e pesagem, o mesmo foi colocado em estufa a temperatura de 105°C por 5 horas. Depois de arrefecidas em temperatura ambiente em dessecador, foram submetidas à nova pesagem até obtenção de peso constante. Esse procedimento foi realizado em triplicata. O percentual de perda por dessecação foi obtido considerando a massa de voláteis perdidos (diferença entre a massa do papel filtro contendo a amostra antes da dessecação e após a dessecação) e a massa inicial da amostra.

3.3 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DE OBTENÇÃO DE SEMENTES SECAS A PARTIR DOS FRUTOS

O rendimento de obtenção de sementes secas com relação a massa inicial de frutos foi determinado com a separação das sementes a partir de 1,031kg de frutos *in natura*, seguindo o método descrito na seção 3.1. Com a massa inicial de frutos, e com a massa obtida de sementes após a etapa de secagem (seção 3.1) determinou-se o rendimento em percentual (massa de semente seca/ massa de fruto *in natura*).

3.4 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO EM SOXHLET

Aproximadamente 5 g de sementes secas e moídas foram colocadas em um extrator Soxhlet (Nova Etica, Brasil) para ensaios em triplicata com etanol (Neon, 99,5% de pureza) e com n-hexano (Vetec, 99% de pureza). As extrações foram realizadas de acordo com o método adaptado da AOAC, (1999), com tempo total de extração de 6 horas.

3.5 EXTRAÇÃO COM FLUIDO COMPRIMIDO

As extrações com fluido comprimido foram realizadas no Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA) da Universidade Federal do Paraná na cidade de Curitiba, Paraná, Brasil. A unidade de extração em escala laboratorial é composta por um extrator encamisado com volume interno aproximado de $7,98 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (0,16m de altura e diâmetro interno $\phi = 2,52 \times 10^{-2} \text{ m}$) ligado a um banho termostático, a uma válvula agulha com regulagem micrométrica para controle da vazão no interior de extrator, a uma bomba de seringa de alta pressão (marca ISCO, modelo 500D) e a sensores e transdutores de pressão e temperatura. A Figura 3 mostra um diagrama esquemático da unidade experimental a qual é baseada no procedimento de extração apresentado por MESOMO *et al.*, (2012).

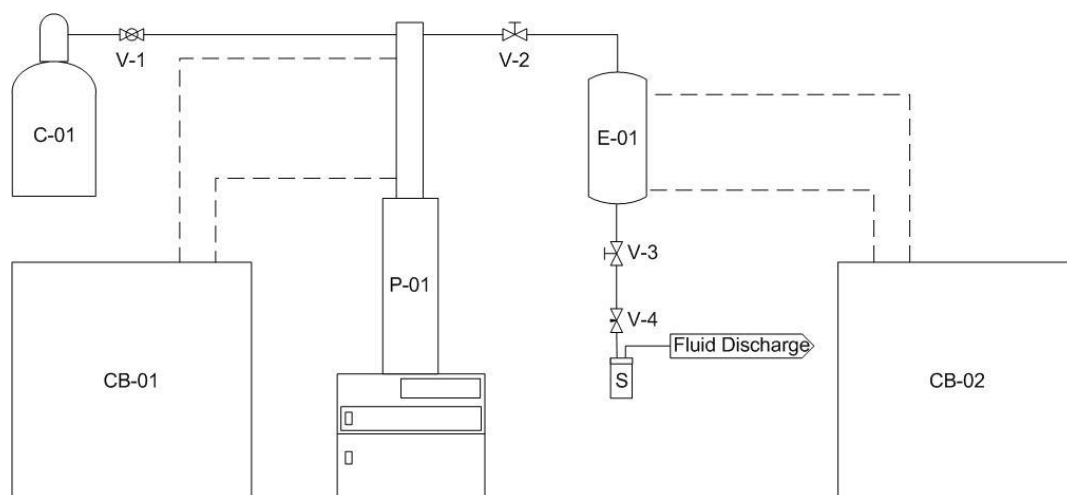


FIGURA 3: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NESTE TRABALHO

C-01:cilindro do fluido de extração; CB-01 e CB-02:banhos termostáticos; P-01:bomba tipo seringa; E-01:extrator; S:armadilha para coleta do extrato; V-1:válvula tipo esfera; V-2 e V-3:válvulas tipo agulha; V-4:válvula tipo agulha micrométrica; linhas pontilhadas:fluido de troca térmica; linhas contínuas:fluido comprimido de extração+extrato.

Aproximadamente 25 g de sementes (moídas e secas com teor de umidade médio previamente determinado) foram empacotadas no interior do extrator, formando um leito fixo. O fluido foi bombeado para o extrator até a pressão de trabalho desejada com o auxílio da bomba seringa, permitindo contato do fluido de extração com as sementes. Após o período de confinamento, o gas comprimido rico no soluto foi expandido até a pressão ambiente, passando através da válvula agulha micrométrica aquecida, permitindo a coleta do óleo extraído na armadilha a temperatura ambiente (Figura 3).

As extrações com propano comprimido (White Martins S.A, 99,5% de pureza na fase líquida), foram conduzidas na vazão média constante de $1,5 \pm 0,2 \text{ cm}^3/\text{minuto}$. Para determinar a influência dos dois principais fatores pressão e temperatura foi utilizado um planejamento experimental fatorial 2^2 com duplicata no ponto central (Tabela 3).

TABELA 3: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL (2^2) UTILIZADO PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI COM PROPANO COMPRIMIDO.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
01	20	6,0
02	80	6,0
03	20	10,0
04	80	10,0
05*	50	8,0

*Ponto Central

Os experimentos das extrações com propano comprimido foram realizados nas temperaturas de 20, 50 e 80°C e pressões de 6, 8 e 10 MPa. Dois outros experimentos complementares foram realizados na pressão de 2 MPa, nos extremos de temperatura 20°C e 80°C. As amostras de extrato foram coletadas em frascos ambar, a cada 10 minutos, em um tempo total de extração de 180 minutos.

Um ensaio de extração com CO_2 (White Martins S.A , >99,5% de pureza na fase líquida) supercrítico também foi realizado neste estudo, à temperatura de 80°C e pressão de 12,0 MPa, seguindo o mesmo procedimento e utilizando a mesma unidade de extração dos experimentos com propano comprimido.

3.6 MODELAGEM DAS EXTRAÇÕES COM PROPANO COMPRIMIDO EM LEITO FIXO

O modelo utilizado neste trabalho seguiu o método proposto por PARDO-CASTAÑO *et al.*, (2014), o qual é baseado na teoria da adsorção de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com algumas variações e considerações. Baseado no modelo geral para extração supercrítica de um substrato sólido em leito empacotado (DEL VALLE e *de la FUENTE*, 2006; PARDO-CASTAÑO *et al.*, 2014), o balanço material para o soluto no

fluido supercrítico em um elemento diferencial ao longo da direção axial do extrator pode ser descrita como:

$$\frac{\partial C'}{\partial t} + u\varepsilon \frac{\partial C'}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C'}{\partial z^2} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} a_s k_f (C^* - C') \quad (3)$$

em que: C' é a concentração do soluto no seio da fase fluida (fase *bulk*), u é a velocidade intersticial do solvente, ε é a fração de vazio do leito, D é o coeficiente de dispersão axial do soluto na fase fluida, a_s é a área de contato sólido-fluido efetiva para transferência de massa, k_f é o coeficiente de transferência de massa para o transporte do soluto através do filme de fluido externo às partículas sólidas e C^* é a concentração do soluto no filme da fase fluida que está em equilíbrio com a superfície sólida. Como detalhado por Pardo-Castaño (PARDO-CASTAÑO *et al.*, 2014), essa conhecida equação de balanço de massa (Equação 3) pode ser simplificada de acordo com o critério apresentado por CARBERRY e WENDEL, (1963), o qual estabelece que se o comprimento do reator/extrator for pelo menos 50 vezes o diâmetro médio da partícula e o número de Reynolds é maior que 10, o termo que representa o acúmulo do soluto na fase *bulk* é negligenciável quando comparado à quantidade de soluto no material sólido (PARDO-CASTAÑO *et al.*, 2014). Além disso, o modelo matemático proposto considera a seguinte hipótese: processo isotérmico e isobárico ao longo do extrator, dispersão axial desprezível no interior do extrator, o processo atinge instantaneamente as condições de equilíbrio, o óleo é considerado como um pseudo componente, o modelo é unidimensional e é considerada apenas a coordenada axial. Desta forma, a equação do balanço de massa para o óleo na fase fluida é representada pela seguinte equação diferencial, descrita em termos de fração mássica:

$$u\varepsilon \frac{dy}{dz} = k(y_s - y) \quad (4)$$

em que: $k' = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} a_s k_f$ e y e y_s são as frações mássicas do soluto na fase *bulk* e na condição de saturação está relacionada ao filme estagnado na interface sólido-fluido.

Integrando a Equação 4 nas condições de contorno para um extrator ou reator empacotado $\{y(z=0)=0; \text{ e } y(z=L)=y_L\}$ obtém-se:

$$y_L = y_s \left[1 - \exp\left(-\frac{k'L}{u\varepsilon}\right) \right] \quad (5)$$

em que: y_L é a fração mássica do soluto na fase *bulk* do fluido na saída do extrator e L é o comprimento do extrator. A Equação 5 pode ser escrita em função de três números adimensionais: considerando alterações nas condições do escoamento (número de Reynolds, Re) e considerando as características de transferência de massa relacionadas às propriedades do sólido (número de Biot, Bi) ou às propriedades do fluido (número de Schmidt, Sc) (PARDO-CASTAÑO *et al.*, 2014). Assim, o argumento exponencial pode ser ajustado utilizando uma condição experimental; ou nos casos em que os limites difusionais são desprezíveis ($L \rightarrow \infty$ ou $k' \rightarrow \infty$) a equação fica $y_L=y_e$.

Além da Equação 5, é também necessário o balanço material do soluto na matriz sólida dado por

$$\frac{dm_s}{dt} = -\dot{q} \frac{m_L}{m_{solv}} \quad (6)$$

em que: m_s é a massa de soluto na fase sólida (matriz), \dot{q} é a vazão mássica de escoamento, e m_L e m_{solv} são as massas de soluto e solvente na saída do extrator ($z=L$).

A Equação 6 pode ser escrita em termos de fração mássica

$$\frac{dm_s}{dt} = -\dot{q} \frac{y_L}{1-y_L} \quad (7)$$

em que: y_L é obtida utilizando a Equação 5.

O trabalho de PARDO-CASTAÑO *et al.*, (2014) sugere uma simplificação desta equação considerando $y_L \ll 1$, o que é razoável para extrações com CO₂ supercrítico. Entretanto, devido à alta solubilidade do óleo no propano comprimido, a Equação 7 foi resolvida como apresentado.

Como mencionado por PARDO-CASTAÑO *et al.*, (2014), GOTO *et al.*, (1998) propôs uma relação de equilíbrio do tipo BET na qual o soluto interage com a matriz sólida, descrita pela seguinte equação (BRUNAUER *et al.*, 1938):

$$\frac{x_s}{x_m} = \frac{K\chi}{[1 - \chi][1 + (K - 1)\chi]} \quad (8)$$

em que: χ é a razão entre a fração mássica de soluto no equilíbrio (y_e) e a fração mássica do soluto em uma fase fluida saturada, ($y^{sat} \cdot x_m$) é a fração mássica na primeira monocamada (m_m/m_0), em que m_0 é a massa inicial de extrato na matriz sólida e K é o coeficiente de equilíbrio de sorção. Esta equação de equilíbrio relaciona a concentração do soluto em um filme de fluido localizado em uma distância infinitesimal da superfície do substrato sólido (y_e) com a concentração do soluto na matriz sólida (x_s). Esta relação depende das forças de atração relativas exercidas tanto pelo solido quanto pelo solvente sobre o soluto (PARDO-CASTAÑO *et al.*, 2014). Após algumas manipulações algébricas a Equação 8 pode ser reescrita como:

$$\chi = \frac{-\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\gamma}}{2\gamma} \quad (9)$$

em que:

$$\beta = K \left(1 - \frac{x_m}{x_s} \right) - 2 \quad \text{e} \quad \gamma = 1 - K$$

Finalmente, a Equação 9 é aplicada na Equação 4 com $y_e = \chi \cdot y^{sat}$. Assim, a Equação 7 é numericamente resolvida e os parâmetros y^{sat} , x_m e K ajustados. É importante mencionar que os parâmetros ajustados no modelo têm significados físicos. y^{sat} está relacionado à solubilidade do soluto na fase do solvente, corrigida com limitações difusionais. K é a razão entre a constante de equilíbrio de adsorção na primeira monocamada e as camadas subsequentes (se as interações soluto-sólido são fortes, $k' \rightarrow \infty$, se são fracas, $k' \rightarrow 0$), e x_m é a razão entre a massa do soluto presente na primeira monocamada e a massa inicial de soluto que pode ser extraída.

3.7 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

As extrações assistidas por ultrassom foram realizadas com etanol absoluto P.A. (Neon, pureza maior que 99,5 %) em um banho ultrassônico (Unique, modelo Q59/37A), com potência nominal de 163 W, 37 kHz. O controle do nível da potência ultrassônica foi feito na faixa desejada entre 0%PotUS (sem irradiação ultrasônica) a 99 %PotUS (99% da potência nominal).

Vials selados de capacidade de 40 mL, contendo misturas definidas de etanol com as sementes secas e moídas, foram colocados no interior do banho ultrassônico

com os ajustes de temperatura e potência ultrassônica pré definidos conforme o planejamento experimental fatorial 2^2 (Tabela 4), com triplicata no ponto central. Um teste preliminar foi realizado para a definição da proporção ótima entre soluto e solvente. A razão ótima obtida no teste foi utilizada em todas as extrações com ultrassom.

TABELA 4: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS (PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2) PARA EXTRAÇÕES ASSISTIDAS POR ULTRASSOM COM ETANOL DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI.

Experimento	Temperatura (°C)	Porcentual da potência ultrassônica (%PotUS)*
01	20	49
02	60	49
03	20	99
04	60	99
05**	40	74

*Relativo à potência ultrassônica nominal (163 W)

** Ponto central.

O levantamento das curvas cinéticas nas UAE foi realizado em batelada. Para as cinéticas, a potência e a temperatura foram mantidas constantes e as extrações interrompidas nos tempos de 0,5, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. As soluções resultantes foram filtradas e o solvente (etanol) foi separado do filtrado (óleo+etanol) em rotaevaporador (IKA, RV 10 Digital). Após o processo de evaporação as amostras foram secas a 60°C em estufa de circulação até peso constante para remoção do etanol residual. A massa de óleo extraído foi determinada gravimetricamente em uma balança analítica (BEL Engineering, Mark Serie M 250A).

Os resultados das extrações foram analisados estatisticamente utilizando o software *Statistica 7.0* (Analytical Software, Tallahassee). Foram avaliados os efeitos das variáveis temperatura e potência ultrassônica sobre os rendimentos das extrações.

3.8 MODELAGEM DAS EXTRAÇÕES ASSISTIDAS POR ULTRASSOM

Considerando os estudos de modelos empíricos de cinéticas dos processos de extração, muitos pesquisadores têm utilizado equação cinética de segunda ordem para extrações sólido-líquido (SAXENA *et al*, 2011). Esses modelos cinéticos são obtidos a partir de balanço de massa de onde deriva a seguinte equação,

$$C = \frac{C_e^2 \cdot k \cdot t}{1 + C_e \cdot k \cdot t} \quad (10)$$

onde C é o rendimento de extração ($kg_{\text{óleo}} \cdot kg_{\text{sem}}^{-1} \cdot L^{-1}$) no tempo t ; C_e representa o rendimento de saturação de extração; e k é a constante cinética de segunda ordem ($kg_{\text{sem}} \cdot L \cdot kg_{\text{óleo}}^{-1} \cdot min^{-1}$).

O rendimento total de extração experimental, expresso como $[(kg_{\text{óleo}} \cdot kg_{\text{sem}}^{-1}) \times 100]$ versus o tempo, foi utilizado para ajustar os parâmetros dos modelos cinéticos pela minimização dos quadrados das diferenças entre os valores médios experimentais e calculados, utilizando a ferramenta *Solver* MS-Excel (MS Office 360®). A qualidade do ajuste foi avaliada pela raiz do desvio quadratico médio (rmsd) e pelo coeficiente de determinação (R^2).

3.9 ANÁLISE DE LIPÍDIOS TOTAIS

A análise de lipídios totais para a semente de kiwi e para os extratos obtidos neste trabalho foi feita baseada no método de Bligh & Dyer (BLIGH e DYER, 1959). Esta metodologia é baseada na extração total dos lipídios presentes na amostra. A amostra foi homogeneizada com uma mistura de clorofórmio e metanol. A solução resultante foi misturada com água e clorofórmio produzindo um sistema bifásico. A fase rica em clorofórmio contém os lipídios, e a fase metanol-água contém os componentes não lipídicos (BLIGH e DYER, 1959). A fração rica em clorofórmio foi coletada e conduzida ao rotaevaporador (IKA-RV10), a 30 °C e 350 mmHg, até total remoção do solvente (avaliada pelo peso constante) e a fração lipídica quantificada por gravimetria.

3.10 ANÁLISE DE TOCOFERÓIS

As amostras de óleo das sementes de kiwi para os extratos obtidos por extração com propano comprimido e por extração etanólica por ultrassom foram submetidas a etapas de extração e concentração dos tocoferóis, baseado na metodologia proposta por TASIOULA-MARGARI e OKOGERI, (2001). Todas as etapas descritas a seguir foram realizadas em triplicata. Para evitar a exposição dos extratos à luz, foram transferidas, aproximadamente, 2 g de amostra de óleo de semente de kiwi e 4 mL de metanol

(Panreac, 99,9 % de pureza) em vial ambar com capacidade para 12 mL. A mistura foi agitada e, em seguida, mantida em repouso por cerca de 20 min, até a separação das fases. A fração metanólica foi coletada e, sobre a fase remanescente, foi adicionado mais 4 mL de metanol, conduzindo uma nova extração. Este procedimento foi repetido 4 vezes e, os extratos coletados foram reunidos e conduzidos ao rotaevaporador (IKA-RV10), a 30 °C e 350 mmHg, até total remoção do solvente. O material extraído foi solubilizado com 2 mL de isopropanol (Panreac, 99,9 % de pureza) e a solução foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de tocoferóis. Foi utilizado um cromatógrafo em fase líquida, Agilent 1200 Series, equipado com bomba quaternária, sistema automático de injeção líquida, detector de arranjo de diodos (DAD) e software EZChrom Elite.

A separação dos compostos foi conduzida em uma coluna Kinetex-C18 (4,6 x 150 mm, 5 μ m) e fase móvel composta por metanol e isopropanol (90:10, v.v⁻¹) na vazão de 1 mL.min⁻¹. O volume de amostra injetado foi de 20 μ L. O comprimento de onda selecionado para monitorar os sinais dos picos cromatográficos foi a 292 nm para todos os tocoferóis analisados. O tempo total de corrida foi de 7 min. A identificação dos tocoferóis presentes nas amostras de óleo da semente de kiwi foi baseada na comparação entre os tempos de retenção dos padrões de α , γ e δ tocoferol (Sigma-Aldrich, pureza superior a 99%) com os tempos de retenção de compostos da amostra, além da avaliação e comparação dos picos dos espectros de absorção destes padrões com os picos obtidos nos cromatogramas das amostras.

O teor de tocoferóis foi determinado por calibração externa, utilizando como referência as soluções padrão (0,5 - 50 mg.L⁻¹) de α , γ e δ tocoferol.

3.11 ANÁLISE DE PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

Os perfis de ácidos graxos foram determinados para os extratos obtidos por Soxhlet com n-hexano e também para as extrações com propano comprimido e UAE em todas as condições experimentais dos planejamentos das Tabelas 3 e 4, pelo método de cromatografia em fase gasosa (CG) por análise de ésteres metílicos de ácidos graxos FAMES (AOCS, Método Oficial Ce 2-66, 1998) utilizando um cromatógrafo gasoso (VARIAN, modelo CP-3900) com um detector de ionização em chamas, equipado com coluna capilar de sílica fundida (CP-SIL 88 CB; 100 m x 0,25 mm x 0,2 μ m), usando

como gas de arraste nitrogênio (White Martins S.A., P.A., grau cromatográfico). As temperaturas de injeção e detecção foram 260°C e 300°C, respectivamente. Foi realizada a seguinte programação: temperatura inicial de 140°C por 40 minutos, elevada para 240°C na taxa de 2°C.min⁻¹ com razão de injeção de 1:100 e vazão de nitrogênio de 2,0 mL.min⁻¹. Após reação de transesterificação e esterificação catalisadas com BF₃ (Sigma-Aldrich), a preparação da amostra foi feita através da injeção de uma diluição única do extrato em n-hexano (grau cromatográfico). Os ésteres foram identificados por comparação com padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, MIX FAME 37). A quantificação dos componentes principais foi conduzida pelo método da normalização simples de áreas, isto é, as áreas de cada componente foram divididas pela área total dos picos dos ésteres e os resultados multiplicados por 100 e expressos em porcentual.

3.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens das sementes de kiwi (aumentadas de 120 a 200 vezes) foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura convencional sob vácuo (TESCAN, VEGA 3, LMU). Para as análises, as sementes inteiras e cortadas pela metade receberam uma camada ultrafina de ouro em um equipamento BALZER SDC 030.

3.13 ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI POR EXTRAÇÃO COM PROPANO COMPRIMIDO

Para o custo de manufatura de óleos de sementes de kiwi obtidas por extração com propano comprimido este estudo considerou a hipótese de uma planta de extração onde a produção do óleo de sementes de kiwi aconteceria nos meses de abril, maio e junho (meses do ano de disponibilidade do fruto, época de colheita e distribuição do kiwi). Este trabalho considerou a produção do óleo em uma planta de escala comercial com capacidade de processamento diário de 200 kg de sementes de kiwi ao longo dos três meses de produção. A matéria-prima pode ser proveniente do resíduo da produção total do Paraná e de parte da produção total do Rio Grande do Sul, o maior estado produtor do país. Estas considerações garantem disponibilidade de matéria-prima ao fabricante em todos os três meses considerados e em todos os anos. Considerou-se uma média de descarte de frutos de 25% de cada safra, dado fornecido pelo produtor que

doou os frutos para a execução deste trabalho (SCHEMES, 2015). O rendimento de obtenção de sementes secas a partir do fruto de kiwi calculado e considerado neste estudo foi de 1,4% em massa. A unidade de extração produzirá óleos de outras matrizes nos demais meses do ano.

Para a análise este estudo baseou-se também em dados de análises de custos de processos de extração com fluido supercrítico da literatura (CASAS *et al.*, 2005; PRADO *et al.*, 2010; VEGGI *et al.*, 2014), fazendo analogia entre métodos de extração supercrítica com CO₂ e com propano comprimido considerando que a unidade de extração em escala laboratorial deste trabalho pode ser utilizada tanto para CO₂ supercrítico quanto para propano comprimido, e que em uma escala maior também podemos fazer manter esta consideração.

O procedimento de *scale-up* assumiu que tanto o rendimento quanto o tempo de extração do processo industrial são equivalentes aos valores obtidos em escala laboratorial. Esta consideração é válida se a razão entre a vazão de solvente e a massa de partículas sólidas dentro do extrator é mantida constante (ROSA e MEIRELES, 2005). O rendimento e o tempo de extração considerados para os cálculos de viabilidade econômica foi de 30% (massa de óleo extraído por massa de sementes secas) e 30 minutos, respectivamente. As condições de operação (pressão, temperatura, e vazão de propano) foram selecionadas analisando as curvas de extração obtidas nos experimentos em laboratório. O estudo considerou uma planta operando com pressão de 8 MPa e temperatura de extração de 50°C. A densidade do propano comprimido considerada nos cálculos foi de 425 kg/m³.

O método de estimativa de custo de manufatura considerou como custos fixos principais: investimento dos equipamentos do processo, veículo da empresa para entregas aos clientes, juros sobre capital investido, custos com impostos, seguro e abrigo, aluguel e mão de obra. Como custos variáveis considerou-se utilidades, transporte de matéria-prima (do produtor a planta industrial), matéria-prima (compra de kiwi e propano), recepção, secagem e limpeza da matéria-prima, separação, embalagem, material administrativo, telefonia/internet, refeitório, vale transporte, combustível do veículo, manutenção de equipamentos e custo do tratamento dos resíduos

3.13.1 Custos Fixos

Para o custo de investimento fixo, o valor do equipamento de extração com fluido pressurizado foi orçado com o fabricante Wenao. Foi considerada uma unidade em escala comercial com capacidade de produção diária de 200 kg de matéria-prima (tamanho de instalação de 6800 × 5600 × 4600 mm mais espaço para operação) composta por três extratores de 50 litros (encamisados com temperaturas ajustáveis), dois separadores de 30 litros (encamisados com temperaturas ajustáveis), uma bomba de alta pressão com sistema de refrigeração, bomba de arraste, sistema de refrigeração, 6 trocadores de calor, sistema de purificação, medidor de conteúdo de fluido (CO₂), medidor e visor de vazão, sistema de controle de temperatura, válvulas e tubulações de aço inoxidável e dispositivos de segurança. A fonte de tensão da planta é trifásica de 380V/50 Hz com potência total de 68 kW. O custo total da planta é de R\$617.638,00 (cotação direta com fornecedor Wenao). O custo do transporte da planta foi estimado em R\$3.768,00.

Para as etapas de secagem e moagem das sementes também foram orçados uma estufa de circulação de ar de 336 litros, 4 kW, com ajuste de temperatura de 50°C a 200°C, aço inox em R\$9.831,10 (cotação direta com fabricante LF equipamentos) e um equipamento triturador com potência de 11,03 kW com custo de R\$932,00 (cotação direta com fabricante Trapp).

A compra de 570 kg de propano (quantidade estimada para extração de uma batelada 200 kg de sementes) é de R\$ 2.784,64 (LUCHIN, 2015). Considera-se que o propano utilizado na extração será recuperado e que os custos com as instalações e manutenção para armazenamento do propano fica de responsabilidade do fornecedor do propano.

Os juros sobre o capital investido foram calculados pela equação (QUEIROZ, 2013):

$$J = \frac{P + S}{2} i \quad (11)$$

em que,

J= juros sobre o capital investido

P= investimento com equipamentos

S = valor de venda da sucata do equipamento (considerado zero)

i = taxa de juros anual de 10%

Para os custos com impostos, seguro e abrigo, considerou-se para impostos 1% sobre o valor de aquisição dos equipamentos ao ano, para o seguro 0,25% sobre o valor de aquisição dos equipamentos ao ano e para abrigo, 0,75% sobre o valor de aquisição dos equipamentos ao ano (QUEIROZ, 2013).

O custo com o aluguel de R\$ 5.000,0 foi estimado baseado em pesquisa de preços de aluguel de barracões na região metropolitana de Curitiba. Para o custo de mão de obra operacional considerou-se um valor de US\$4,00 por hora trabalhada por funcionário (PRADO *et al.*, 2010; VEGGI *et al.*, 2014). Considerou-se um operador para a etapa de preparo da matéria-prima e dois operadores para as etapas de extração e pós processamento. Para mão de obra comercial considerou-se um vendedor com custo de R\$4.800,00 mensais (salário mais impostos).

3.13.2 Custos Variáveis

Para a estimativa do custo com utilidades este estudo considerou o preço de eletricidade de R\$0,4880/KWh, valor atual de energia elétrica de uma indústria de alimentos instalada no Paraná (LUCHIN, 2015). A potência total da planta de extração é de 68 kW e o tempo total considerado de processo com a planta em funcionamento foi de 3 horas (1 hora para atingir a pressão desejada, 30 minutos para tempo de preparo e aquecimento do leite, 30 minutos para tempo de extração e tempo de esgotamento do extrator de 1 hora). Também foram considerados os consumos de energia do equipamento de secagem das sementes (tempo de secagem para uma batelada de 10 horas), equipamento com potência de 4 kW e do equipamento triturador (tempo de moagem de 1 hora) com potência de 11,03 kW.

O custo do tratamento dos resíduos foi desprezado pois os resíduos acumulados do processo, matriz sólida exaurida e casca e polpa de kiwi do pré tratamento podem ser incorporados ao solo por se tratar de resíduos inofensivos ao meio ambiente. O resíduo da matriz sólida exaurida também poderia ser utilizado ou vendido para a produção de farinha, neste caso haveria uma contribuição negativa para o custo, diminuindo o valor do custo final. O termo farinha pode ser aplicado à semente moída sem extrair o óleo, à

torta de semente moída e à farinha obtida no processo de extração de óleo, as farinhas de sementes oleaginosas são ricas em fibra dietética (MONEGO, 2009).

Com relação ao custo de matéria-prima, o fruto que será utilizado no processo se trata de um resíduo agrícola, com um valor de venda de frutos que seriam descartados em 2015 de R\$1,20/kg (SCHEMES, 2015). Também foi considerado gastos com o transporte dos frutos adquiridos até a unidade de produção. O valor de custo com transporte foi de R\$0,15/kg de fruta, utilizando como referência o transporte terceirizado de maçãs, com percurso de 15 horas no estado de São Paulo (CEPEA, 2011).

As etapas de tratamento da matéria-prima para o processo de extração foram também consideradas. Constituem as etapas de tratamento de matéria-prima, a separação das sementes do fruto, recepção, secagem, limpeza e moagem. Para a etapa de separação das sementes do fruto em solução aquosa e enzima o cálculo de custo foi baseado no consumo de água e enzima durante o processo. Na etapa de separação, utiliza-se água e pectinase. O custo da água considerado foi de R\$0,8420/m³, valor atual de custo de água de uma indústria de alimentos instalada no Paraná (LUCHIN, 2015). O custo considerado da enzima pectinase (P2611 solução aquosa, $\geq 3,800$ unidades/mL, Sigma-Aldrich) foi de R\$4,92/mL (LUCHIN, 2015).

Para as etapas de recepção, secagem e limpeza das sementes, o cálculo foi baseado em estimativa de custos de recepção, secagem e limpeza de grãos (soja, milho e trigo) nos anos de 2013/2014 do sistema OCEPAR (SISTEMA OCEPAR, 2014).

A perda de propano durante o processo de extração também foi considerada como custo de matéria-prima. Assume-se uma perda de propano de 2% por batelada, principalmente devido a etapa de despressurização do extrator no final de cada ciclo de extração (PERRUT, 2007).

Para o custo de material administrativo considerou-se a depreciação dos equipamentos relacionados em 5 anos. Os custos com telefonia e internet, refeitório, vale transporte e combustível para o veículo da empresa foram estimados baseados em valores atuais praticados. Para o cálculo com a manutenção dos equipamentos considerou-se 5% sobre o valor de aquisição dos principais equipamentos ao ano.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO EM SOXHLET

Para os ensaios realizados em Soxhlet com as sementes inteiras não houve extração de óleo. Os dados experimentais de rendimentos em massa (% (m/m), expressos em massa de óleo obtido por massa de semente seca x 100) para as extrações das sementes moídas realizadas em três ensaios utilizando Soxhlet convencional com n-hexano e em três ensaios utilizando Soxhlet com etanol estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5: RENDIMENTOS PARA OS ÓLEOS EXTRAÍDOS DE SEMENTES DE KIWI PELO MÉTODO DE SOXHLET COM DIFERENTES SOLVENTES

Solvente	Rendimento do óleo na extração % (m/m)
n-hexano	33,52 ± 1,02
Etanol	31,50±0,37

4.2 EXTRAÇÃO COM FLUIDO COMPRIMIDO

Nas extrações com fluido comprimido foi utilizado cerca de $25,1 \pm 0,1$ g de sementes de Kiwi moídas e secas, com teor de umidade de $5,4 \pm 0,5$ % (massa de água por massa de sólido seco). O diâmetro médio das partículas de sementes moídas foi de $6,64 \times 10^{-4}$ m.

O valor do rendimento obtido no ensaio de extração com CO₂ à temperatura de 80°C e pressão de 12 MPa foi muito baixo (<2%), inviabilizando a utilização de CO₂ supercrítico para a obtenção de óleo de sementes de kiwi na unidade experimental do estudo. Desta forma não foram realizados testes com CO₂ como solvente, as extrações foram realizadas apenas com propano comprimido.

As extrações do óleo de sementes de kiwi moídas utilizando propano comprimido apresentaram um rendimento médio de $31,7 \pm 1,4$ % (m/m) (expresso em massa de óleo obtido por massa de semente seca adicionada ao extrator x 100), com tempo total de extração de 180 minutos nas condições experimentais estudadas conforme a Tabela 3. As variáveis pressão e temperatura não apresentaram efeito significativo no rendimento de extração do óleo, de acordo com a análise de variância (ANOVA) ($p < 0,05$). Os resultados de rendimento de extração com propano comprimido foram

similares aos resultados obtidos utilizando extrator de Soxhlet com n-hexano, que apresentaram rendimento médio de $33,52 \pm 1,02\%$ (m/m).

Alguns trabalhos na literatura apontam que a solubilidade dos óleos vegetais em propano é maior que em CO₂ devido ao alto percentual de triacilgliceróis nos óleos vegetais (FREITAS *et al*, 2008). A composição do óleo de sementes de kiwi é formada principalmente por triacilgliceróis de ácidos graxos com 18 carbonos na molécula.

TABELA 6: PARÂMETROS AJUSTADOS DO MODELO CINÉTICO

T(°C)	P (MPa)	Densidade (kg/m ³)*	Viscosidade (Pa.s)x10 ⁵ *	y^{sat}	x_m	K	%DA
80	6	410,11	5,99	0,37	0,25	8,01	2,12
80	10	435,20	6,92	0,65		15,01	0,77
20	10	521,29	11,87	0,63		10,23	1,09
20	6	513,03	11,19	0,60		5,56	0,75
50	8	475,54	8,75	0,58		4,94	0,82
20	2	503,31	10,46	0,48		3,77	1,40
80	2	38,61	1,02	NI			

* Valores consultados de Linstrom e Mallard (2011)

y^{sat} = fração mássica do soluto em fase fluida saturada; x_m = fração mássica na primeira monocamada; K=coeficiente de equilíbrio de sorção; %DA=desvio absoluto

NI: nestas condições, o rendimento de extração foi $\leq 1\%$ e os parâmetros cinéticos não foram ajustados

Com o objetivo de se ter um melhor entendimento dos fenômenos de extração envolvidos no processo de extração de óleo de semente de kiwi em extrator de leito fixo com propano comprimido, foram obtidos dados cinéticos das extrações em diferentes condições de temperatura e pressão. Os dados foram modelados utilizando o modelo proposto por PARDO-CASTAÑO *et al.*, (2014) segundo a metodologia descrita no item 3.4. Os parâmetros do modelo cinético e as densidades e viscosidades do propano nas condições experimentais são apresentados na Tabela 6. Foram também consideradas outras duas condições com pressão mínima de 2,0 MPa combinada com as temperaturas máxima e mínima do planejamento experimental (20°C e 80°C, respectivamente). O número de Reynolds (*Re*) para todas as condições experimentais utilizadas ficou na faixa de 14 a 50.

As Figuras 4 e 5 apresentam os valores experimentais e os valores calculados a partir do modelo cinético ajustado. O modelo cinético descreveu adequadamente os resultados experimentais de extração de óleo de sementes de kiwi com propano comprimido nas diferentes condições, como pode se observar nas Figuras, e também pelos baixos valores dos desvios absolutos (%DA) apresentado na Tabela 6. Observou-

se que todas as condições avaliadas apresentaram taxas iniciais de extração elevadas e que o rendimento máximo de extração foi atingido em aproximadamente 100 minutos.

A influência da temperatura na cinética da extração pode ser observada na Figura 4, para dois valores diferentes de pressão constante.

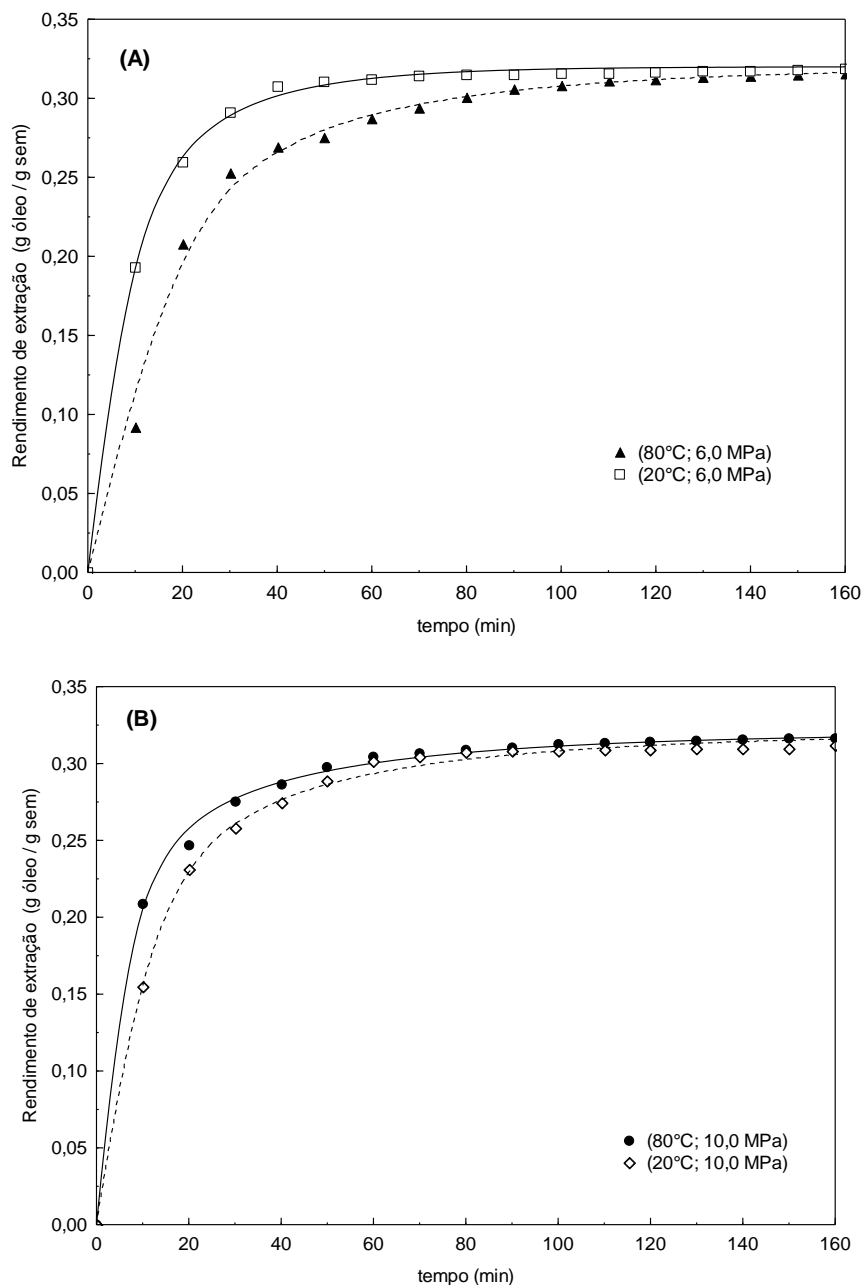


FIGURA 4 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTE DE KIWI COM PROPANO COMPRIMIDO: (A) PRESSÃO DE 6 MPa (B) PRESSÃO DE 10 MPa
Dados experimentais (símbolos) modelo cinético (linhas)

A temperatura tem uma influência levemente mais pronunciada a 6,0 MPa se comparada a pressão de 10,0 MPa. Na pressão menor, a extração a 20 °C apresentou uma taxa inicial de extração mais elevada e um maior rendimento. Isso pode ser

explicado pela maior densidade do propano nestas condições, se comparar com a densidade do propano na mesma pressão a 80 °C. A 10,0 MPa os resultados foram similares nas duas temperaturas (20 °C e 80 °C) e os efeitos de pressão parecem sobressair as variações de temperatura e densidade. Para esta comparação a densidade do propano variou de 410,11 a 521,29 Kg/m³ como apresentado na Tabela 6.

A Figura 5 apresenta o efeito da variação de pressão na extração de óleo de sementes de Kiwi. Variando a pressão a 20°C (Figura 5A), as curvas de extração apresentaram comportamentos muito similares mostrando que a pressão e até mesmo a densidade do propano comprimido (503,31; 513,03 e 521,29 kg/m³ a 2,0; 6,0 e 10,0 MPa respectivamente) não exercem efeitos significativos nas cinéticas das extrações. Mesmo a pressão mínima aplicada foi suficiente para se atingir uma taxa inicial de extração elevada e quase todo o conteúdo do óleo foi extraído em poucos minutos. Por outro lado, na temperatura máxima (80 °C) a taxa inicial de extração foi afetada pelas variações de densidade do sistema (de 410,11 a 435,20 kg/m³) como mostra a Figura 5B. A curva de extração a 50 °C e 8,0 MPa é também apresentada na Figura 5B. A densidade do propano comprimido nesta condição é 475,54 kg/m³ (Tabela 6), um valor levemente superior que os valores das densidades das outras duas condições apresentadas nesta Figura.

A Figura 6 apresenta um diagrama de pressão versus densidade para o propano puro, considerando as isotermas investigadas neste trabalho. Como esperado, a densidade do propano varia pouco com a variação da temperatura e da pressão durante o processo de extração. Isto significa que uma variação relativamente pequena destas variáveis durante a extração não afeta a eficiência do processo. A mesma observação pode ser considerada para extração de outros tipos de óleos de sementes com propano.

Considerando o processo de extração de uma maneira geral, a maior parte da recuperação de óleo aconteceu nos primeiros 30 minutos de extração e, neste período, o comportamento foi praticamente linear. Este comportamento pode ser em parte explicado pela morfologia da semente de kiwi que permite, quando moída, um fácil acesso do solvente de extração ao óleo, favorecendo tanto a transferência de massa quanto a solubilidade. A Figura 7 mostra imagens de micrografia da semente de kiwi utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV). Observa-se que a casca da semente de kiwi inteira (Figura 7A) possui uma superfície completamente lisa, sem porosidade. A imagem da semente cortada ao meio (Figura 7B) mostra que seu interior

é formado por pequenas cavidades, lembrando a estrutura interna de uma colméia de abelhas, onde o óleo fica armazenado.

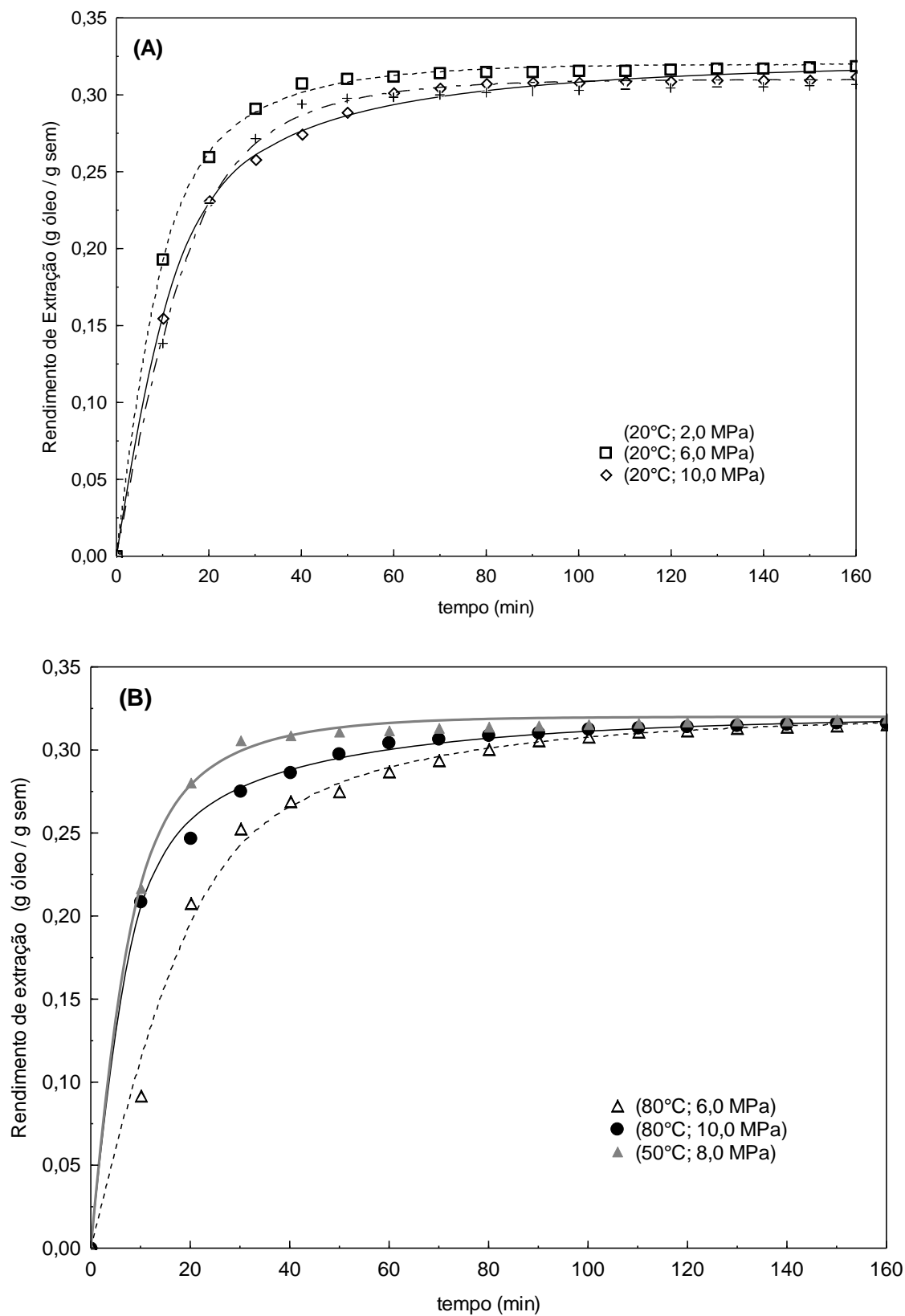


FIGURA 5 – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI COM PROPANO COMPRIMIDO Dados experimentais (símbolos) modelo cinético (linhas)

Quando a estrutura é rompida durante o processo de moagem o óleo fica prontamente disponível podendo ser facilmente extraído por qualquer solvente compatível. Essas características justificam as elevadas taxas de extração obtidas quando se utiliza propano comprimido com sementes de kiwi moídas. Segundo SOVOVÁ, (2012) o fato da matriz vegetal não afetar as taxas iniciais de extração de óleos de sementes também pode estar relacionado com a ocorrência de alto conteúdo de óleo em sementes.

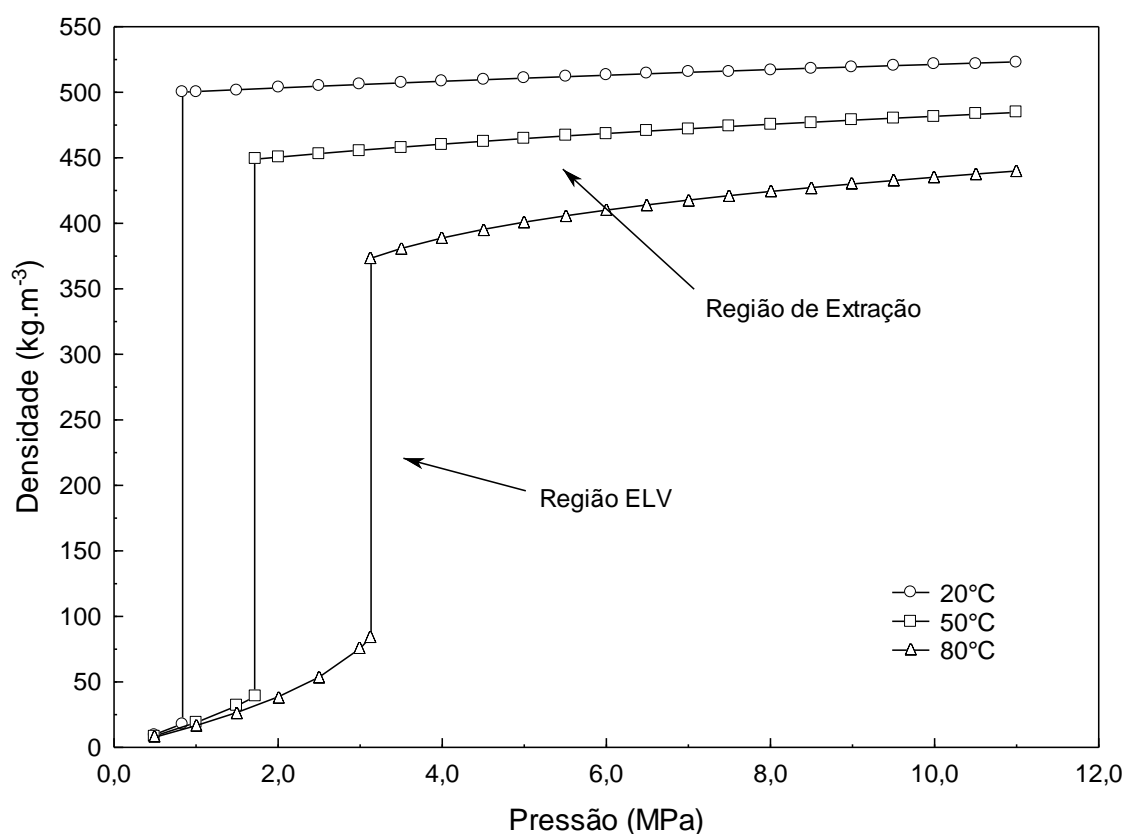


FIGURA 6: DIAGRAMA DENSIDADE-PRESSÃO PARA O PROPANO PURO – VALORES CONSULTADOS DE LINSTROM E MALLARD, 2011

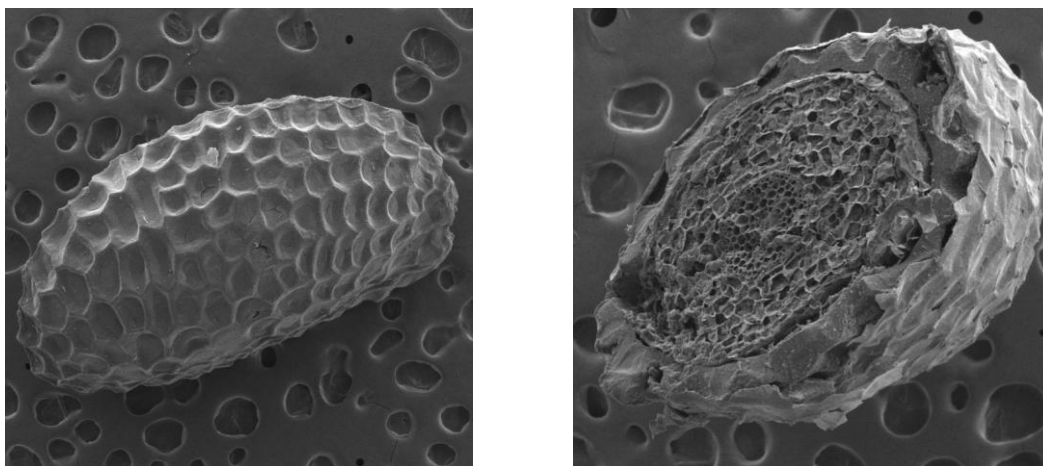


FIGURA 7: IMAGEM DE MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA DA SEMENTE DE KIWI: (A) SUPERFÍCIE DA SEMENTE INTEIRA (B) ESTRUTURA INTERNA DA SEMENTE

Neste estudo também foi avaliada a extração do óleo de sementes de kiwi com as sementes inteiras, utilizando Soxhlet com n-hexano e propano comprimido. Em todas as extrações não houve obtenção de quantidade significativa de óleo. Esses resultados mostram a importância do papel da casca da semente do kiwi na limitação da transferência de massa do sistema, tornando necessária a etapa de moagem das sementes para assegurar um máximo rendimento na obtenção deste óleo.

4.3 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM COM ETANOL

Para as extrações de óleo de sementes de kiwi assistidas por ultrassom com etanol, inicialmente investigou-se a razão semente/etanol (em termos de porcentual mássico) que resultasse na obtenção de um máximo rendimento de extração do óleo. Os experimentos foram realizados nas condições de temperatura fixa de 60°C e tempo de extração fixo em 30 minutos, variando a potência ultrassônica em dois valores: 0% Pot US (sem ultrassom) e 99%PotUS (porcentual da potência nominal do banho ultrassônico de 163 W). Os resultados (Figura 8) mostraram que, nas condições avaliadas, os melhores valores de rendimento de extração foram obtidos nos experimentos com razão semente/etanol inferiores a 5%. O rendimento de extração diminuiu com o aumento da razão semente/etanol, possivelmente pela saturação de óleo na fase do solvente, devido a limitação de solubilidade do óleo em etanol.

A partir deste resultado, a razão semente/etanol de 5% (porcentual mássico) foi utilizada no planejamento experimental deste trabalho nas extrações assistidas por ultrassom em etanol, afim de se obter elevados rendimentos.

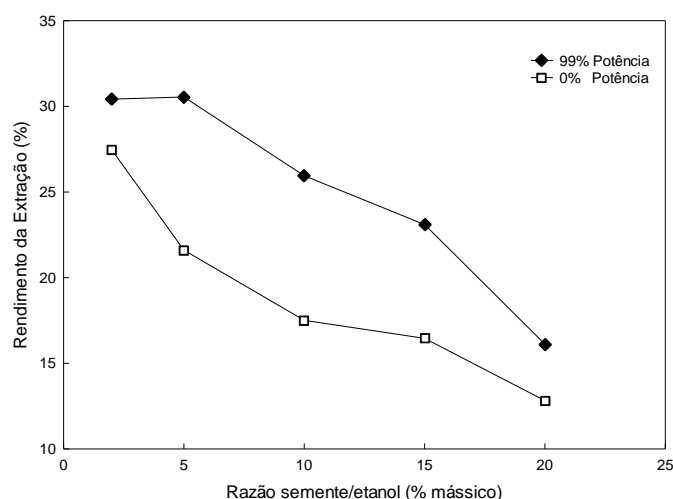


FIGURA 8: EFEITO DA RAZÃO SEMENTES DE KIWI/ETANOL SOBRE O RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO A 60°C E TEMPO TOTAL DE 30 MINUTOS DE EXTRAÇÃO

Foram avaliados os efeitos da temperatura e potência ultrassônica (%Pot US) também em termos de rendimento de extração, com tempo total de extração fixo em 30 minutos. Os dados experimentais obtidos a partir das condições do planejamento experimental são mostrados na Tabela 7.

TABELA 7: RENDIMENTOS OBTIDOS NAS UAE COM ETANOL COM TEMPO DE EXTRAÇÃO DE 30 MINUTOS

Temperatura (°C)	Porcentual da potência ultrassônica* (%PotUS)	Rendimento %**
20	49	19,51
60	49	24,56
20	99	19,22
60	99	33,55
40***	74	23,14 ± 1,92

* Relativo à potência ultrassônica nominal (163 W)

** Massa de óleo obtido por massa de semente seca adicionada ao vial

*** Ponto Central

A análise estatística indica que, pelo diagrama de Pareto (Figura 9), apenas a temperatura mostrou um efeito significativo sobre os rendimentos de extração. Espera-se que o aumento da temperatura deve aumentar a solubilidade e as difusividades (ZHANG *et al.*, 2008). O estudo de ZHANG *et al.* (2008) mostrou a temperatura como principal fator na extração assistida por ultrassom de óleo de amêndoas (*Prunus amygdalus*).

Observa-se que na temperatura mais elevada do planejamento experimental (60°C) aliada à maior potência ultrassônica (99% Pot US) obteve um rendimento máximo de

extração de 33,55%. Nas temperaturas mais baixas não se observou a influência da potência ultrassônica sobre os rendimentos de extração, e o maior rendimento obtido foi 19,51%.

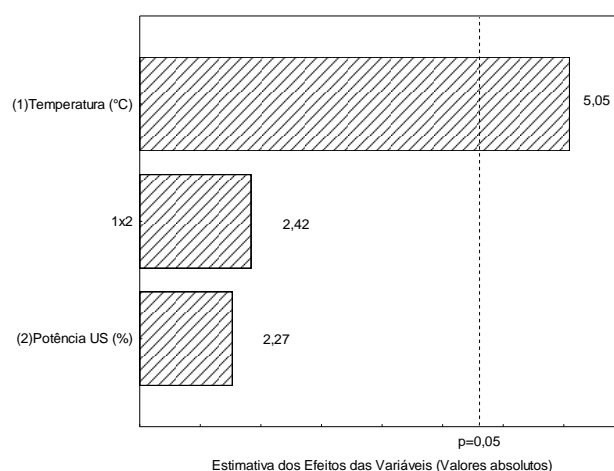


FIGURA 9: DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2² DAS EXTRAÇÕES ASSISTIDAS POR ULTRASSOM

O rendimento máximo de extração de 33,55% foi similar aos rendimentos de extração obtidos utilizando Soxhlet com n-hexano ($33,52 \pm 1,02\%$) e com etanol ($31,50 \pm 0,37\%$). É importante observar que, em relação ao Soxhlet, este processo permitiu uma redução considerável do tempo de extração.

TABELA 8: PARÂMETROS AJUSTADOS PARA O MODELO CINÉTICO DE SEGUNDA ORDEM NAS DIFERENTES TEMPERATURAS E POTÊNCIAS ULTRASSÔNICAS (USP%)

T (°C)	USP%	C_e (kg óleo.kg sem-1.L-1)	k (kg sem.L.kg oil-1.min-1)	rmsd	R ²
20	49	5,85	0,21	0,34	0,9686
	99	7,14	0,19	0,49	0,9535
40	0	7,31	0,24	0,34	0,9776
	74	8,23	0,25	0,64	0,9391
60	0	7,03	0,29	0,16	0,9752
	49	7,63	0,29	0,30	0,9839
	99	9,51	0,31	0,61	0,9564

A Figura 10 mostra os valores experimentais e os calculados utilizando o modelo cinético em cada condição experimental avaliada. Os parâmetros do modelo estão representados na Tabela 8. O modelo cinético se mostrou capaz de reproduzir os resultados experimentais de rendimentos de extração assistida por ultrassom de sementes de kiwi utilizando etanol como solvente nas diferentes condições, como pode ser observado nesta Figura. As curvas cinéticas apresentaram comportamentos

semelhantes nas etapas iniciais de extração, em todas as condições, apresentando taxas iniciais de transferência de massa elevadas, quando o solvente de extração ainda “puro” entra em contato com a região da superfície da semente sólida numa condição de elevado gradiente de concentração do extrato na fase fluida. Estudos mostraram um maior efeito da potência ultrassônica nos rendimentos de extração de óleos vegetais nos primeiros 20-30 minutos da extração (GOULA, 2012; ZHANG *et al.*, 2008), quando observou-se que as ondas ultrassônicas afetam a transferência de massa principalmente no estágio da penetração do solvente na matriz sólida.

Num próximo estágio, a taxa de extração diminui.. Isto pode ser observado após os primeiros 10 minutos, e o rendimento não muda consideravelmente entre todas as condições experimentais, exceto na extração conduzida a 60°C e 99% Pot US, onde se observa um aumento contínuo do rendimento de extração atingindo, após 60 minutos, o rendimento máximo. Provalmente, a temperatura máxima associada a potência ultrassônica máxima contribuiu para a miscibilidade do óleo no etanol, facilitando a extração. Nas baixas temperaturas, o rendimento máximo não foi alcançado, provavelmente devido à dificuldade de dessorção do óleo e de transferência de massa ou à miscibilidade reduzida do óleo em etanol nestas condições, mesmo com a utilização da potência ultrassônica.

Embora não tenha apresentado os maiores rendimentos, a extração etanólica assistida por ultrassom se mostrou uma boa alternativa de obtenção de óleo de sementes de kiwi por ser um processo simples, barato, de fácil manuseio, com taxas de extração elevadas e tempos totais de extração relativamente inferiores, além das vantagens do uso do etanol como solvente de extração.

Neste estudo também foi avaliado o rendimento de extração assistida por ultrassom com etanol das sementes inteiras. Após 60 minutos de extração, conduzida a 40°C e 74% Pot US (ponto central do planejamento experimental) foi obtido um rendimento de apenas 1,3%. Assim, da mesma forma que as extrações com propano comprimido e Soxhlet, é fundamental a moagem das sementes para este método. A moagem permite a liberação completa do óleo armazenado no interior da semente, tornando disponível a sua extração com qualquer solvente compatível, justificando as altas taxas também para a extração assistida por ultrassom com etanol.

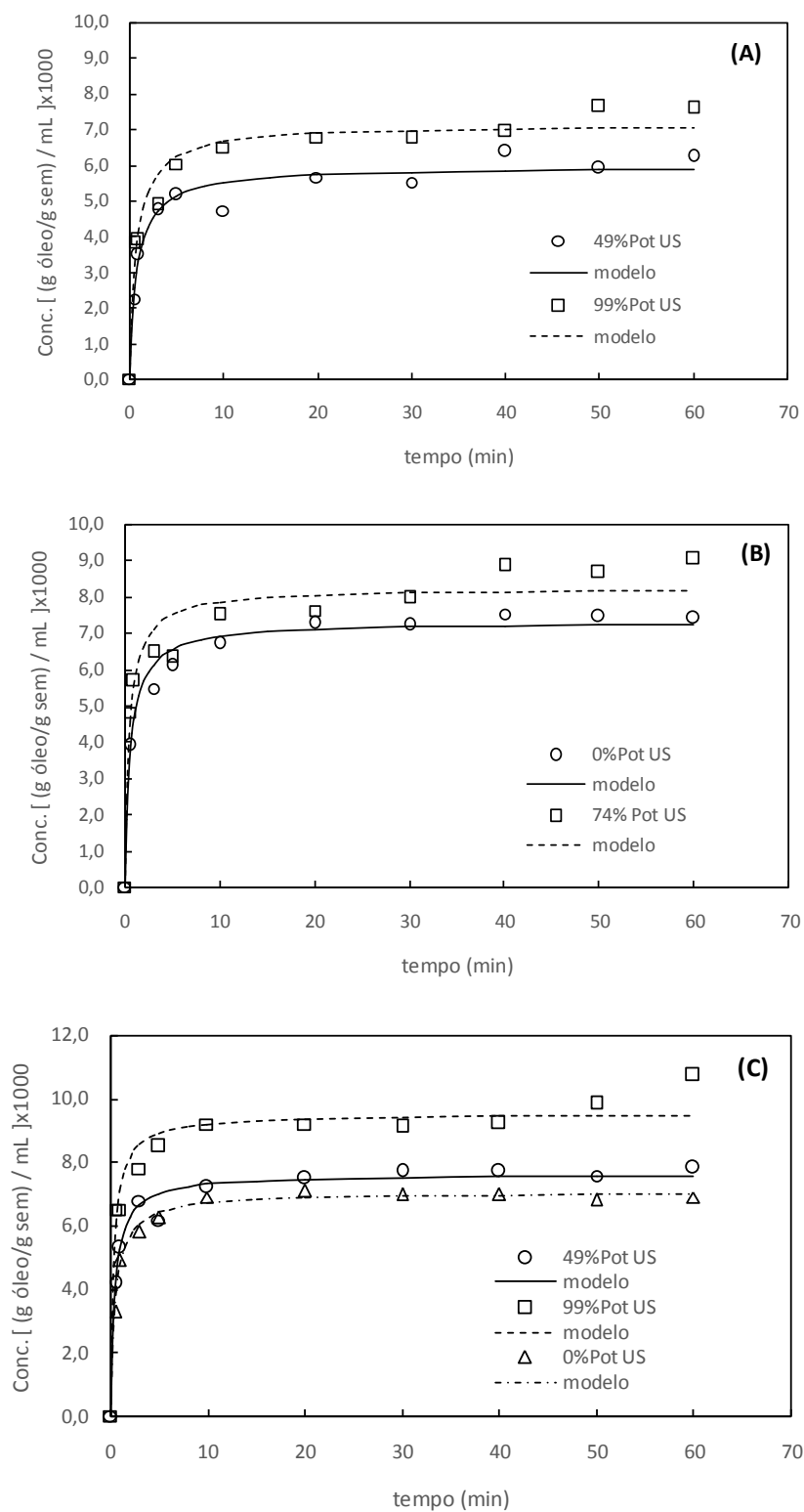


FIGURA 10: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM CINÉTICA DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTE DE KIWÍ UTILIZANDO EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM A (a)20°C; (B)40°C e (C)60°C SOB DIFERENTES POTÊNCIAS ULTRASSÔNICAS (% Pot US).

4.4 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS , LIPÍDIOS TOTAIS E TEOR DE TOCOFERÓIS

Os perfis de ácidos graxos obtidos neste estudo também se mostraram semelhantes, independente do método de extração utilizado (Tabela 9). Estudos anteriores mostram que mudanças nas condições de extração e diferentes tipos de solventes não alteram significativamente a composição de ácidos graxos dos extratos (ILLÉS *et al.*, 2000; HAMDAN *et al.*, 2008; PEDERSSETI *et al.*, 2011; MYUNG-HEE *et al.*, 2013).

TABELA 9: COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS (% MÁSSICO DOS ÁCIDOS GRAXOS TOTAIS) E TEOR TOTAL DE LIPÍDIOS DE ÓLEO DE SEMENTE DE KIWI EXTRAÍDO POR DIFERENTES MÉTODOS

Médias sobrescritas com as mesmas letras, na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de Tukey ($p>0.05$).

Tipo de Extração	C18:3n3	C18:3n6	C18:2n6c	C18:1n9c	C18:00	C16:0	Lipídios Totais (%)
Sementes de Kiwi							33,69±0,55
Soxhlet (n-hexano)	64,63 ^a	0,35 ^a	12,49 ^b	14,17 ^a	3,20 ^a	4,90 ^b	98,50 ^a ± 0,56
Etanol/Ultrassom	63,20 ^a	-	13,27 ^{ab}	14,75 ^a	3,31 ^a	5,29 ^a	91,39 ^c ± 1,75
Propano comprimido	63,40 ^a	0,36 ^a	13,51 ^a	14,42 ^a	3,34 ^a	5,24 ^a	95,76 ^b ± 1,39
Desvio Padrão	1,31	0,02	0,02	0,96	0,07	0,08	

A Tabela 10 apresenta perfis de ácidos graxos obtidos na literatura para óleo de sementes de kiwi e óleo de sementes de diversas frutas (HOED *et al.*, 2009) e para óleo de sementes de linhaça (ZHANG *et al.*, 2008). Observa-se que no estudo de HOED *et al.*, 2009 o ácido linoleico (C18:2n6) foi o ácido graxo predominante em todos os óleos de sementes analisados exceto para o óleo de sementes de kiwi, que apresentou apenas 17,55% deste óleo. O ácido linolênico (C18:3n3) foi o ácido graxo predominante no óleo de sementes de kiwi com 58,4%. Esse valor é comparável ao valor obtido neste estudo. O perfil de ácidos graxos para óleo de sementes de linhaça obtido na literatura foi bastante similar aos perfis obtidos para óleo de sementes de quiuí, apresentando um valor de 56,006% de ácido linolênico (ZHANG *et al.*, 2008).

TABELA 10: PERFIS DE ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEOS DE SEMENTES OBTIDOS NA LITERATURA

	C18:3n3	C18:2n6	C18:1c	C16:0	C18:0	C20:0	C14:0	C12:0
Sementes de Kiwi *	58,4	17,55	14,60	5,96	3,09	0,34	0,03	0,02
Sementes de outras frutas**	17,6 a	37,68 a	10,87 a	2,43 a	0,90 a	0,25 –	0,05 a	0 a 0,14
Sementes de linhaça***	56,006	15,83	16,91	5,529	3,267	0,216	0,038	-

*HOED *et al.*, 2009**HOED *et al.*, 2009 – óleos de sementes de amora preta, mirtilo, oxicoco, framboesa vermelha e morango***ZHANG *et al.*, 2008

O teor total de lipídios das sementes de kiwi foi de $33,69 \pm 0,55\%$. O teor total de lipídios nas diferentes amostras de óleo extraído pelos diferentes métodos estudados neste trabalho apresentaram pequenas diferenças como mostra a Tabela 9. Tanto a extração com Soxhlet tradicional quanto a extração com propano comprimido fornecem um óleo mais rico em lipídios se comparado ao óleo obtido por UAE.

TABELA 11– DISTRIBUIÇÃO DE α , γ E δ TOCOFEROL E TEOR TOTAL DE TOCOFEROL DO ÓLEO DA SEMENTE DE KIWI.*Os dados correspondem à média da triplicata da análise \pm desvio padrão.

Tipo de Extração	α tocoferol (mg.100 g ⁻¹)	γ tocoferol (mg.100 g ⁻¹)	δ tocoferol (mg.100 g ⁻¹)	Tocoferol total (mg.100g ⁻¹)
Propano comprimido	$1,68 \pm 0,08^*$	$5,95 \pm 0,14^*$	$4,85 \pm 0,07^*$	$12,48 \pm 0,39^*$
Etanol/Ultrassom	$1,91 \pm 0,13^*$	$7,31 \pm 0,19^*$	$5,74 \pm 0,03^*$	$14,97 \pm 0,38^*$

Os resultados das análises de tocoferóis totais para os extratos obtidos por extração com propano comprimido e por extração etanólica por ultrassom estão apresentados na Tabela 11. Os valores totais de tocoferóis são comparáveis a valores obtidos em estudos da literatura. Para óleo de sementes de dedo de dama (*Nigella* spp.), um estudo apontou valores que variaram entre $9,15 \text{ mg.100g}^{-1}$ e $24,05 \text{ mg.100g}^{-1}$. O estudo considera o óleo rico em conteúdo de tocoferóis (MATTHAUS e OZCAN, 2011). Um estudo de óleo de sementes de kiwi apresentou valores de $13,77 \text{ mg.100g}^{-1}$ e $15,79 \text{ mg.100g}^{-1}$ (HOED *et al.*, 2011). É importante observar que a literatura apresenta uma grande variação de valores de tocoferóis totais obtidos para óleos de sementes vegetais.

Observa-se presença predominante de γ tocoferol nas duas amostras analisadas, o γ tocoferol é considerado o isômero principal para a atividade antioxidante em óleos e,

junto com o α tocoferol, o isomero mais abundante em alimentos (MATTHAUS e OZCAN, 2011).

4.5 ANÁLISE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI POR EXTRAÇÃO COM FLUIDO COMPRIMIDO

Os dados econômicos resultantes para a estimativa de custo de produção de óleo de sementes de kiwi estão representados na Tabela 12. Os valores de custos e de fabricação considerados nos cálculos estão listados na Tabela 13.

TABELA 12: CUSTOS DE FABRICAÇÃO DE PRODUÇÃO MENSAL DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI

	Custo (R\$/mês)
Custos Fixos	
Planta de Extração	5.178,38
Estufa com circulação de ar	81,93
Cominuidor	8,27
Veículo	416,67
Juros sobre capital investido	2.634,29
Custos com impostos, seguro e abrigo	1.053,72
Aluguel	5.000,00
Mão de obra	12.312,00
Custos Variáveis	
Utilidades	2.613,55
Transporte de MP	44.999,96
Matéria-Prima	359.999,64
Recepção, secagem e limpeza	135,79
Separação	1.680,00
Embalagem	56.297,87
Propano	1.169,72
Material administrativo	400,00
Telefonia/internet	500,00
Refeitório	1.680,00
Vale transporte	672,00
Combustível veículo	1.000,00
Manutenção de Equipamentos	263,43
Custo total mensal R\$	498.097,19

TABELA 13: INFORMAÇÕES E ESTIMATIVAS UTILIZADAS PARA O CÁLCULO DE CUSTOS DE FABRICAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE KIWI

Custo da planta de extração (R\$)*	617.638,00
Transporte da planta de extração até a unidade industrial (R\$)*	3.768,00
Custo da estufa (R\$)*	9.831,10
Custo do Cominuidor (R\$)*	992,00
Custo do veículo (R\$)***	50.000,00
Aluguel (R\$)***	5.000,00
Nº de operadores na planta	3
Nº de funcionario comercial	1
Custo com operadores (U\$/hora/operador)**	4,00
Custo com funcionario comercial (R\$/mês)***	4.800,00
Preço de energia elétrica (R\$/kW)***	0,488
Potência da planta de extração (kW)*	68
Potência da estufa (kW)*	4
Potência do Cominuidor (kW)*	11,03
Custo com transporte de kiwi (R\$/kg de fruto)**	0,15
Massa de kiwi utilizada em uma batelada (kg)**	14.285,70
Rendimento de semente seca obtida por massa inicial de kiwi (%)****	1,4
Massa de sementes processadas em uma batelada (kg)**	200
Massa de propano utilizada em uma batelada (kg)****	570
Custo com recepção, secagem e limpeza de sementes (R\$/kg)**	0,03233
Preço de água (R\$/m ³)***	0,842
Volume de água utilizada na etapa de separação (litros/kg de fruto)****	0,8
Volume de enzima utilizada na etapa de separação (mL/kg de fruto)****	8,10E-04
Custo com material administrativo (R\$)***	24.000
Custo de embalagem (primária vidro ambar de 30 mL e secundária) (R\$/unidade)*	1,26
Custo com vale transporte (R\$/funcionário/dia)***	8
Custo da alimentação/dia/funcionário (R\$)***	20
Custo com combustivel de veículo (R\$/mês)***	1000

* cotação direta com forecedor/dados do fornecedor

**literatura

*** estimativa baseada em pesquisa de valores praticados atualmente

**** estimativa baseada nos dados experimentais deste trabalho

O custo de manufatura de óleo de sementes de kiwi por extração com propano comprimido foi estimado em R\$395,32/kg de óleo (U\$125,90/kg de oleo - cotação do dólar considerada de R\$3,14).

O custo com a matéria-prima foi o parâmetro mais influente na estimativa deste estudo. Em outros estudos de obtenção de óleos vegetais com tecnologia supercritica da literatura, o custo com matéria-prima também foi representativo nos cálculos de viabilidade econômica (LEAL, 2008, PRADO *et al.*, 2008; VEGGI *et al.*, 2014).

Um estudo mais detalho do aproveitamento das sementes esgotadas após o processo de extração para a produção de farinha, como mencionado anteriormente, é válido pois poderá favorecer a redução deste custo. Além disso, como se trata de aproveitamento de resíduo (composto por frutos que seriam destinados ao descarte) o preço da matéria-prima poderia ser negociado, por exemplo com o comprometimento de compra de 100% do descarte do produtor, reduzindo consideravelmente o valor de venda. Uma redução de 50% no preço de fornecimento do fruto resultaria em um valor de custo de manufatura de R\$252,46/kg de óleo (U\$80,40/kg de óleo).

No estudo de VEGGI *et al.*(2014) os custos dos extratos com tecnologia supercritical de Cipó de São João (*Pyrostegia venusta*) e Ingá (*Inga edulis*) foram estimados em U\$ 208,7/kg e U\$ 353,3/kg, respectivamente. No estudo de LEAL, (2008) o custo estimado com tecnologia supercritica para extrato de canelinha foi de U\$231,06/kg, U\$36,40/kg para extrato de funcho e U\$ 606,00/kg para o extrato de erva doce. Uma pesquisa de preço do produto de óleo de semente de kiwi na internet forneceu valores que variaram de U\$150,40/kg (Lotioncrafter®) a U\$ 394,25/kg (Garden of Wisdom).

5 CONCLUSÕES

Considerando os métodos estudados neste trabalho, para se extrair óleo de sementes de kiwi é necessário que as sementes sejam moídas. Para as extrações com fluido comprimido, o propano apresentou um rendimento muito superior ao CO₂ supercrítico. Os métodos propano comprimido e UAE com etanol mostraram eficiência, apresentando bons resultados de rendimento, com elevadas taxas de extração e tempos totais de extração muito inferiores quando comparados às técnicas de extração em Soxhlet. Os extratos obtidos por Soxhlet com n-hexano e propano comprimido apresentaram maior pureza, com valores de teor total de lipídios acima de 95%. As composições químicas dos extratos obtidos evidenciaram grande potencial de aplicação do óleo de semente de kiwi para a indústria química, farmacêutica e de alimentos. As sementes de kiwi contêm alto conteúdo oleoso e se mostraram adequadas para a obtenção do óleo, podendo ser indicada a utilização deste resíduo para agregar valor à frutos que seriam destinados ao descarte.

Obteve-se elevadas taxas de extração nas extrações de óleo de sementes de kiwi realizadas com propano comprimido em curtos intervalos de tempo. A densidade do propano comprimido, teve influência na cinética do processo de extração. Os óleos extraídos nas diferentes condições de temperatura e pressão apresentaram perfis de ácidos graxos similares com 95% de C18:0 (saturados e insaturados) e níveis de ácido linolênico C18:3n3 próximos a 60% do total de ácidos graxos. O teor de tocoferóis dos extratos foi de $12,48 \pm 0,39 \text{ mg.100g}^{-1}$. O modelo cinético utilizado neste trabalho para as extrações com propano comprimido apresentou boa descrição das curvas experimentais de extração.

No processo de extração etanólica assistida por ultrassom os valores de rendimentos obtidos variaram entre 19% e 33%, e apresentaram influência significativa e positiva com a temperatura. A condição de temperatura máxima aliada a máxima potência ultrassônica aumentou consideravelmente o rendimento de extração.

Os extratos das diferentes condições do planejamento apresentaram perfis de ácidos graxos similares e bastante favoráveis para aplicação na indústria. As amostras apresentaram teor de tocoferol, com maior ocorrência de γ tocoferol. Comparado com os outros métodos de extração utilizados neste trabalho, o teor total de lipídios dos extratos obtidos foi inferior. O modelo cinético aplicado nos dados de extração

assistida por ultrassom com etanol apresentou boa concordância entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo.

A análise econômica da produção do óleo de sementes de kiwi com extração com propano comprimido possibilita uma boa idéia de custos da produção do óleo, já que não se encontram na literatura trabalhos com análises de custos do óleo destas sementes.

A avaliação da atividade microbiológica do óleo de sementes de kiwi, o efeito do método de extração na estabilidade oxidativa do óleo e o efeito do tratamento de moagem (tamanho de partícula) e umidade sobre os rendimentos das extrações ficam como sugestões para trabalhos futuros. Para comparação, também são válidos estudos de análise econômica de obtenção do óleo de sementes de kiwi por métodos convencionais de extração e extração assistida por ultrassom, assim como propostas de redução de custo com a matéria-prima para a fabricação deste óleo em escala comercial.

REFERÊNCIAS

AACEI. **Association for the Advancement of Cost Engineering International**. Disponível em <http://www.aacei.org/>; acesso em fevereiro de 2014.

ABDULLAH, M; KOC, A.B. **Kinetics of ultrasound-assisted oil extraction from black seed (*nigela sativa*)** . Journal of Food Processing and Preservation. v.37, p. 814-823, 2013.

AOAC. **Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists International**, Arlington, 1999.

A.O.C.S (American Oil Chemists' Society). **Official methods and recommended practices of the A.O.C.S**. Fifth edition, U.S.A, 1998.

AUED-PIMENTEL, S.; ZENEDON, O. **Lipídios totais e ácidos graxos na informação nutricional dos rótulos dos alimentos embalados: aspectos sobre legislação e quantificação**. Revista Adolfo Lutz, v.68, 2009.

BERMÚDEZ-AGUIRRE, BARBOSA-CÁNOVAS, G. **Fortification of queso fresco cheddar and mozzarella cheese using selected sources of omega-3 and some nonthermal approaches**. Food Chemistry, v. 133, p.787-797, 2012.

BLIGH, E.G.; DYER, W.J. **A rapid method for total lipid extraction and purification**, Canadian Journal of Physiology and Pharmacology. v.37 , p.911-917, 1959.

BOZAN, B.; TEMELLI F. **Supercritical CO₂ extraction of flaxseed**. Journal of American Oil Chemistry Society, n.79, p. 231-235, 2002.

BRASIL, RESOLUÇÃO ANVS/MS. N°270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br>>, 2005; acesso em maio de 2014.

BRAVI, M.; BUBBICO, MANNA, R.; VERDONE, F. N. **Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO₂**. Chemical Engineering Science. v.57, p. 2753-2764, 2002.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. Journal of American Chemistry Society, v. 60, p.309-319, 1938.

BRUNNER, G. **Gas extraction: an Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. 1 ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 387p, 1994.

CARBERRY, J.J. ; WENDEL, M.M. **A computer model of the fixed bed catalytic reactor: the adiabatic and quasiadiabatic cases.** AIChE Journal. 9(1) p.129-133, 1963.

CASAS, L.; MANTELL, C.; RODRÍGUEZ, M. LÓPEZ, E.; OSSA, E.M. **Industrial design of multifunctional supercritical extraction plant for agro-food raw aterials.** Department of Chemical Engineering. University of Cadiz - Puerto Real. Não publicado.

CEPEA – ESALQ/USP. Revista Brasil Hortifruti. Ano 9 v.98. janeiro/fevereiro 2011.

CHIGOZIE, F.U.; ONUKWULI, O.D.; NWABANNE, J. T. **Characterization, kinetics and screening analisys of gmelina seed oil extraction process.** Mater Renew Sustain Energy, 3:38, 2014.

CORSO, M. P. **Estudo da extração de óleo de sementes de gergelim (*Sesamun indicum* L.) empregando os solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano comprimido.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p.93, 2008.

CORSO, M. P.; FAGUNDES-KLEIN, M. R.; SILVA, E. A.; CARDOZO-FILHO, L.; SANTOS, J. N.; FREITAS, L. S.; DARIVA, C. **Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide.** Journal of Supercritical Fluids, v.52, p. 56-61, 2010.

COELHO, L. A. F.; OLIVEIRA, J. V.; D'ÁVILA, S. G. **The Effects of Temperature and Solvent Density on the Characteristics of the Extracts from SCFE of *Rosemary* Oil.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, n.13, p.51, 1996.

CORNUCOPIA INSTITUTE. **Toxic chemicals: banned in organic but common in “natural” food production.** Disponível em <http://www.cornucopia.org/hexane-guides/nvo_hexane_report.pdf>. relatório, 2010; acesso em abril 2014.

CZAIKOSKI, K.; MESOMO, M.C.; SCHEER, A. P.; DALLA SANTA, O. R.; QUEIROGA C.; CORAZZA, M. L. **Kinetics, composition and biological activity of *Eupatorium intermedium* flower extracts obtained from scCO₂ and compressed propane.** Journal of Supercritical Fluids Accepted, DOI: 10.1016/j.supflu.2014.10.008

DEL VALLE, J.M.; DE LA FUENTE, J.C. **Supercritical CO₂ extraction of oil seeds: Review of kinetic and equilibrium models.** Critical reviews in food science and nutrition, v. 46 p.131-160, 2006.

FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4 ed., Ed.; Atheneu, São Paulo, 1988.

FANG, X.; WANG, J.; WANG, Y.; LI, X.; ZHOU, H.; ZHU, L. **Optimization of ultrasonic-assisted extraction of wedelolactone and antioxidant polyphenols from *Eclipta prostrate* L using response surface methodology.** Separation and Purification Technology, v.138, p. 55-64, 2014.

FDA. U.S. Food and Drug Administration. **Code of Federal Regulation. Food for human consumption.** Disponível em: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=184.1259>. acesso em maio de 2015.

FENEMA, O. R. **Food Chemistry**. 3. ed. Marcel Dekker, Inc., 1996.

FERGUSON, A. R.; BOLLARD, E. G. Domestication of the kiwifruit. IN: WARRINGTON, I. F.; WESTON, G. C. **Kiwifruit: Science and Management**, Auckland: Horticultural Science, p. 165-256, 1990.

FIORENTINO, A.; D'ABROSCA, B.; PACIFICO, S.; MASTELLONE, C.; SCOGNAMIGLIO, M.; MONACO, P. **Identification and assessment of antioxidant capacity of phytochemicals from kiwifruits**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 57, p. 4148-4155, 2009.

FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. **Modeling the Extraction of Carotene and Lipids from Pressed Palm Oil (*Elaes guineensis*) Fibers using Supercritical CO₂**. Journal of Supercritical Fluids, v.18, p. 35-47, 2000

FREITAS, L. S. **Desenvolvimento de procedimentos de extração de óleo de sementes uva e caracterização química dos compostos extraídos**. Porto Alegre, 2007, 205 p. Tese (Doutora em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FREITAS L. S., OLIVEIRA J.V., DARIVA C., JACQUES R. A., CARAMÃO, E. B. **Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.56, p. 2558-2564, 2008.

GOMIDE, R. **Operações com sistemas sólidos granulares**, in: R. Gomide (Ed.), Operações Unitárias, vol. 1, Edição do autor, São Paulo, 1983.

GOTO, M.; ROY B.C.; KODAMA, A.; HIROSE, T. **Modelling supercritical fluid extraction process involving solute-solid interaction**. Journal of Chemical and Engineering, v. 31, p.171-177, 1998.

GOULA, A. M. **Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil**. Journal of Food Engineering, v.117, p. 492-498, 2013.

GUNSTONE, F.D. **Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses**. Blackwell Publishing, 2002.

HAMDAN, S.; DAOOD, H.G.; TOTH-MARKUS, M.; ILLÉS, V. **Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane**. Journal of Supercritical Fluids, v. 44, p.25-30, 2008.

HEGEL, P. E.; ZABALOY, M. S.; MABE, G. D. B.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. **Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide + propane solvent mixtures**. Journal of Supercritical Fluids, v. 42, p.318-324, 2007.

HIERRO, M. T. G. **Temas Avanzados de Análisis Químicas**. Edinford S. A., Madrid, 1994.

HOED, V.V.; CLERCQ, N. D.; ECHIM, C.; ANDJELKOVIC, M.; LEBBER, E.; DEWETTINCK, K.; VERHÉ, R. **Berry seeds: a source of specialty oils with high content of bioactives and nutritional value**. Journal of Food Lipids, v.16, p. 33-49, 2009.

HOED, V.V.; BARBOUCHE, I.; CLERCQ, N.D.; DEWETTINCK, K.; SLAH, M.; LEBER, E.; VERHÉ, R. **Influence of filtering of cold pressed berry seed oils on their antioxidant profile and quality characteristics**. Food Chemistry, v. 127, p.1848-1855, 2011.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; Then, M. **Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at super and subcritical conditions**. Journal of Supercritical Fluids, v.17, p. 177-186, 2000.

ILLÉS, V.; SZALAI, O.; THEN, M.; DAOOD, H.; PERNECZKI, S. **Extraction of hiprose fruit by supercritical CO₂ and propane**. Journal of Supercritical Fluids, v.10, p. 209-218, 1997.

KING, M. B.; BOTT, T. R. **Extraction of Natural Products Using Near-critical Solvents**. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, p.325, 1993.

KNORR, D.; ADE-OMOWAYE, B.I.O., HEINZ, V. **Nutritional improvement of plant foods by non-thermal processing**. Proceedings of the Nutrition Society, v. 61, p.311-318, 2012.

LEAL, P. F. **Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de oleos voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor**. Campinas, 2008, 275 p.Tese (Doutora em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas.

LEE, M-H; KIM, S-S; CHO, C-W; CHOI, S-V; IN, G.;KIM, K-T. **Quality and characteristics of ginseng seed oil treated using different extraction methods**. Journal of Ginseng Resaerch, v.39, p.1-6, 2015.

LESPÉRANCE, F.; FRASURE-SMITH, N.; ST-ANDRÉ, E.; TURECKI, G.; LESPÉRANCE, P.; WISNIEWSKI, S.R. **The efficacy of omega-3 supplementation for major depression: a randomized controlled trial**. The Journal of Clinical Psychiatry, v.72, p.1054-1062, 2011.

LINSTROM, P.J. and MALLARD,W.G. 2011. National Institute of Standards and Technology. Online Book of the NIST Chemistry Web.. Disponível em < <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>> , acesso em dezembro de 2014.

LUCHIN, G. L. **Dados de custos de água e eletricidade e insumos em plantas de produção** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <renataalvarez@yahoo.com.br> em 14 julho 2015.

MATTHAUS, B.; ÖZCAN, M.M. **Fatty acid, tocopherol and sterol contents of some nigela species seed oil.** Czech Journal of Food Sciences, v. 29, p.145-150, 2011.

MAURER, N. E.; HATTA-SAKODA, B.; PASCUAL-CHAGMAN, G.; RODRIGUEZ-SAONA. **Characterization and authentication of a novel vegetable source of omega-3 fatty-acids, sacha inchi oil.** Food Chemistry, v. 134, 1173-1180, 2012.

MEHMOOD, A.; WATSON, I.A. Comparison of oil extraction methods, energy analysis and biodiesel production from flax seeds. Energy Research, v.38, p.614-625, 2014.

MESOMO M.C.; SCHEER, A. P.; PEREZ, E.; NDIAYE, P.M.; CORAZZA, M.L. **Ginger (*Zingiber officinale* R.) extracts obtained using supercritical CO₂ and compressed propane: kinetics and antioxidant activity evaluation.** Journal of Supercritical Fluids, v.71, p.102-109, 2012.

MONEGO, M. A. **Goma da linhaça (*Linum usitatissimum* L.) para uso como hidrocolóide na indústria alimentícia.** 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Varela, 1998.

MYUNG-HEE, L.; SUNG-SOO, K.; CHANG-WON, CHO; SANG-YOON, CHOI; KYUNG-TACK, K. **Quality and characteristics of ginseng seed oil treated using different extraction methods.** J. Ginseng Res.,v.37, p.468–474, 2013.

PARDO-CASTAÑO, C.; VELÁSQUEZ, M.; BOLAÑOS, G. **Simple Models for Supercritical Extraction of Natural Matter,** Journal of Supercritical Fluids, 2014. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.supflu.2014.09.044>.

PEDERSSETTI, M. M. **Análise Dos Efeitos Da Temperatura E Pressão Na Extração Supercrítica Do Óleo Essencial De Canola Com Dióxido De Carbono E N- Propano.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p.65, 2008.

PEDERSSETTI, M. M.; PALÚ, F.; DA SILVA, E. A.; ROHLING, J. H.; CARDOZO F., L.; DARIVA, C. **Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propano and supercritical carbone dioxide.** Journal of Food Engineering, v.102, p.189-196, 2011.

PERRUT, M. 2007. **Industrial applications of supercritical fluids: Development status and scale-up issues.** I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids. (S.B. Bottini and S. Pereda eds.) Cd-Rom, 10-13 de Abril, 2007, Foz do Iguaçu, Brasil.

PRADO, J. M.; ASSIS, A. R.; MARÓSTICA-JUNIOR, M. R.; MEIRELES, M. A. **Manufacturing cost of supercritical extracted oils and carotenoids from amazonian plants**. Journal of Food Process Engineering, v.33, p.348–369, 2010.

PRONYC, C.; MAZZA, G. **Design and scale-up of pressurized fluid extractor for food and bioproducts**. Journal of Food Engineering, v.95, p.215-226, 2009.

QUEIROZ, D. M. **Custo de secagem de grãos**. CENTREINAR, 2003. Disponível em: http://www.centreinar.org.br/software/custo_de_secagem.pdf; acesso em junho de 2015.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. Revista Virtual de Química, v.5, 2013.

REVERCHON, E. **Supercritical fluid extraction and fractionation of essencial oils and related products**. Journal of Supercritical Fluids. v.10, n.1, p.1-37, 1997.

RAVENTÓS, M.; DUARTE, S.; ALARCÓN, R. **Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food processing industry: an overview**. Food Science and Technology International, v. 8, n. 5, p. 269-284, 2002.

RIBAS, M.C.; MANTOVANI, D.; AWADALLAK, J.A.; CANEVESI, R.L.; TAZINAFO, N.M.; FILHO, L.C.; PALÚ, F.; SILVA, E.A. **Study of candeia oil extraction using pressurized fluid and purification by adsorption process**. Journal of Supercritical Fluids, v. 92, p.177-182, 2014.

ROSA, P.T.V., MEIRELES, M.A.A. **Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction**. Journal Food Engineering, v.67, p.235-240, 2005.

RYDBERG, J. Introduction to solvent extraction. Chap. 1. In: RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. **Principles and practices of solvent extraction**. New York: Marcel Dekker, p.1-20, 1992.

SAXENA, D.; SHARMA, S.K.; SAMBI, S.S. **Comparative extraction of cottonseed oil by n-hexane and ethanol**. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, v. 6, 2011.

SCHEMES, L. **Dados sobre descarte de quiuí** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <renataalvarez@yahoo.com.br> em 19 junho 2015.

SEAB/PR – Secretaria da agricultura e do abastecimento do estado do Paraná – DERAL. **Dados de produção de kiwi em 2014** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <renataalvarez@yahoo.com.br> em 25 junho 2015.

SEAB/RS – Secretaria da agricultura e do abastecimento do estado do Rio Grande do Sul – DERAL. **Dados de produção de kiwi em 2014** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <renataalvarez@yahoo.com.br> em 26 junho 2015.

SEBASTIÁN, S. L.; RAMOS, E.; IBÁÑEZ, E.; BUENO, J. M.; BALLESTER, L.; TABERA, J.; REGLERO, G. **Dearomatization of Antioxidant *Rosemary* Extracts by Treatment with Supercritical Carbon Dioxide**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, n.46, p.13, 1998.

SEKHON, J.K.; NIELS, O.M.; JONES, C.L. **Effect of preprocessing and compressed propane extraction on quality of cilantro (*Coriandrum sativum* L.)**. Food Chemistry, v.175, p. 322-328, 2015.

SISTEMA OCEPAR. **Informe agroeconômico – estimativa dos custos de recepção, secagem e limpeza**. 2014 Disponível em <http://www.paranacooperativo.coop.br>; acesso em março de 2015

SGARBIERI, V.C., PACHECO, M.T.B. **Alimentos funcionais fisiológicos**. Brazilian Journal of Food Technology. Preprint Serie, n.2, 1999. (Revisão).

FERGUSON, A. R.; BOLLARD, E. G. Domestication of the kiwifruit. In: WARRINGTON, I. F.; WESTON, G. C. **Kiwifruit: Science and Management**, Auckland: Horticultural Science, p. 165-256, 1990.

SHALMASHI, A. **Ultrasound-assisted extraction of oil from tea seeds**. Journal of Food Lipids, v.16, p. 465-474, 2009.

SHASTRI, K. V.; BHATIA, V.; PARIKH, P.R.; CHAPHEKAR, V.N. **Actinidia deliciosa: a review**. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, v.3, p.3543-3549, 2012.

SIHVONEN, M.; JÄRVENPÄÄ, E.; HIETANIEMI, V.; HUOPALAHTI, R. **Advances in supercritical carbon dioxide Technologies**. Trends in Food Science & Technology, v. 10, p. 217-222, 1999.

SIMONETO, P. R.; GRELLMANN, E. O. **Cultivares de kiwi com potencial de produção na região da serra do nordeste do Rio Grande do Sul**. Boletim Técnico da Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária. Veranópolis, n. 7, 1998.

SIMOPOULOS, A. P. **Omega-3 Fatty Acids in Inflammation and Autoimmune Diseases**. Journal of the American College of Nutrition, v. 21, p.495-505, 2002.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Organic chemistry**. 11 th Edition, 2014.

SOVOVÁ, H. **Apparent solubility of natural products extracted with near-critical carbon dioxide**. American Journal of Analytical Chemistry, v. 3, p. 958-965, 2012.

SPARKS, D.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; BLACKWELL, D. **Extraction of rice bran oil using supercritical carbon dioxide and propane**. Journal of American Oil Chemistry Society, n.83, p. 885-891, 2006.

STEVENSON, D. G.; ELLER, F.J.; WANG, L.; JANE, J-L; WANG, T.; INGLETT, J.E. **Oil and Tocopherol Content and Composition of Pumpkin Seed Oil in 12 Cultivars**. Polish Journal of Food Nutrition Science, v. 57, p.157-161, 2007.

STONEHOUSE, W.; GAMMON, C.S; BECK, K.L.; CONLON, C.A.; VON HURST, P. R.; KRUGER, R. **Kiwifruit: our daily prescription for health**. Canadian Journal of Physiology and Pharmacology, v. 91, p.442-447, 2013.

TAO-LI ; QU, X.;ZHANG, Q.; WANG, Z-Z. **Ultrasound-assisted extraction and profile characteristics of seed oil from *Isatis indigotica* Fort.** Industrial Crops and Products, v.35, p.98-104, 2012.

TASIOULA-MARGARI, M.; OKOGERI, O. **Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin olive oil using HPLC and UV detection**. Food Chemistry, v.74, p.377–383, 2001.

TAYLOR, L.T. **Supercritical fluid extraction**. Techques in Analytical Chemistry. John Wiley&Sons Inc.,New York, 1996.

TURTON, R., BAILE, R.C., WHITING, W.B. & SHAEIWITZ, J.A. **Analysis, syntesis and desing of chemical process**. 1º Ed. Prentice Hall, Nova Jersey, EUA, **1998**, pp.987.

USDA, 2015. **Oilseeds: World Markets and Trade**. Disponível em: <<https://fas.usda.gov>>, 2015; acesso em abril de 2014.

VEGGI, P. C.; CAVALCANTI, R. N.; MEIRELES, A. A. **Production of phenolic rich extracts from Brazilian plants using supercritical and subcritical fluid extraction: experimental data and economic evaluation**. Journal of Food Engineering, v.131, p. 96-109, 2014.

VEILLET, S.; TOMAO, V.; CHEMAT, F. **Ultrasound assisted maceration: an original procedure for direct aromatization of olive oil with basil**. Food Chemistry, v.123, p. 905-911, 2010.

VIEIRA, G. S.; CAVALCANTI, R. N.; MEIRELES, A. A; HUBINGER, M. D. **Chemical and economic evaluation of natural antioxidant extracts obtained by ultrassound assisted and agitated bed extraction from jussara pulp (*Euterpe edulis*)**. Journal of Food Engineering, v.119, p. 169-2014, 2013.

WAGNER, Z.; PAVLÍČEK, J. **Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-p-cymene system at high pressure**. Fluid Phase Equilibria, n.90, p.135-141. 1993.

WASHINGTON-SMITH, G. **Healthy skin aging:a new defitition bring new opportunities**. Nutraceuticals World, v. 11.8, p. 32, 2008.

WENNERSTEN, R. **Extraction of organic compounds**. Chap 9. In: In: RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. Principles and practices of solvent extraction. New York: Marcel Dekker, p. 115-356, 1992.

YIN, J.Z.; WANG, A.Q.; WEI, W.; LIU, Y.; SHI, W.H. **Analysis of the operation conditions for supercritical fluid extraction of seed oil**. Separation and Purification Technology, n. 43, p.163-167, 2005.

ZENI, E. **Análise da viabilidade do kiwi em Farroupilha**. Centro de Ciências Sociais Aplicadas da UCS. Caxias do Sul, 1991.

ZHANG, Z-S.; WANG, L-J.; LI, D.; JIAO, S-S.; CHEN, X.D.; MAO, Z-H. **Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed**. Separation and Purification Technology, v.62, p.192-198, 2008.